ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-[illegible], BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHOFFER-BRAUNSFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FORRSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FURTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIFFITH-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-FRANKFURT A. M., HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-ZÜRICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HUTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-[illegible], LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND P. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SKEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-HAMBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEISSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN.

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

150. BAND, 1. HEFT

MIT 32 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben September 1930

Printed in Germany

J. Weichherz, O. Scarpa und F. Z. [illegible] die [illegible] Kolloide durch Gase. [illegible] (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am [illegible]) . . . 1

R. P. Bell, Über die Löslichkeit der Wasserstoffionen in Essigsäure-Natriumacetat-Gemischen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 24. 7. 30) . . . 20

Mikhail Schlesinger, Hydrate, Schwermetallsalze und Konstanten. [illegible] Schwermetallsalzen in Lösungen. XXI. Studien über Komplexbildung. [illegible] oxyde. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 7. 30) . . . 31

J. R. Katz, Abhandlungen aus physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. I. Über die Änderungen im Röntgenspektrum der Stärke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am [illegible]) . . . 37

J. R. Katz und *L. M. Rientjes*, Abhandlungen aus physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. II. Die [illegible]-Modifikation als Verbindung (Verbindungsspektrum) ist bei [illegible] Temperatur die Gleichgewichtsform, bei niedriger Temperatur ist es die Modifikation [illegible] (Restvergrößerungsspektrum). (Eingegangen am 28. 6. 30) . . . 60

J. R. Katz und *L. M. Rientjes*, Abhandlungen aus physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. III. Kleber und zweiter Gehalt der Verkleisterung. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am [illegible]) . . . 61

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 [illegible] eine größere Anzahl auf Wunsch auch gegen Berechnung der [illegible]. Es wird ersucht, eine unverbindliche Kostenangabe einzufordern.

Den mit Veröffentlichung eingereichter Abhandlungen ist die Bemerkung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, [illegible] Blättern erbeten. Zeichnungen für etwaige, einfache einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierteren Zeichnungen sowie Kurven sind auf bestartig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche [illegible] sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift setzt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Wie dieser ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion [illegible].

Zur Erleichterung der allgemeinen Kontrolle und der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn auf [illegible] der Arbeit dessen [illegible] alles durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturangaben ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl [illegible].

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu [illegible], sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden [illegible] bitten, Manuskripte [illegible] möglichst in Maschinenschrift, einseitig [illegible] in den Korrekturen nach Möglichkeit [illegible] Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die [illegible] infolge [illegible] Manuskripte [illegible] machen, [illegible] Seiten [illegible] berechnen werden, müssen [illegible] Herren Autoren [illegible] werden. Die Verlagshandlung [illegible] Korrekturbogen nur [illegible] pro Druckbogen. Stellen [illegible] wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an [illegible] nur [illegible] zu ändern, da die Druckerei [illegible] ist, die zwischen den [illegible] Zeitschriften [illegible] Rechtschreibung herzustellen.

Manuskripte erbeten an Herrn [illegible] Bodenstein, [illegible], Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Dimitrowstr. [illegible] oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Hagedornstr. 1 [illegible].

Über die Beeinflussung lyophiler Kolloide durch Gase.

8. Mitteilung zum Mechanismus der Enzymwirkung[1]).

Von

J. Weichherz, C. Bodea und F. F. Nord.

(Aus dem Physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.)

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 30.)

Es wurde untersucht, ob lyophile Kolloide ungesättigte Kohlenwasserstoffe bzw. Stickstoffoxydul adsorbieren können und ob ihre Oberflächen- bzw. Grenzflächenaktivität hierbei beeinflusst wird.

In vorangegangenen Arbeiten[2]) wurde die Beobachtung gemacht, dass von der Gruppe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, insbesondere Acetylen und Äthylen, die Oberflächenspannung lyophile Biokolloide enthaltender Lösungen beträchtlich erhöhen. Gleichzeitig wurde die Beobachtung gemacht, dass — wenn man in lyophil-kolloidem Zustand vorhandene Enzyme eines Hefemacerationssaftes mit den erwähnten Gasen in Berührung bringt — ihre Wirksamkeit länger erhalten bleibt als in den unbeladenen Säften. Dies war nur so zu verstehen, dass die an den lyophil-kolloiden Oberflächen adsorbierten Gase eine Schutzwirkung ausüben und dadurch auch den im Saft stets verlaufenden proteolytischen Abbau verlangsamen. Die vorerwähnten Feststellungen gaben den Anstoss zur Durchführung einer umfassenderen Untersuchung über das Verhalten dieser Gase zu verschiedenen lyophilen Kolloiden. Es wurde dementsprechend untersucht, ob lyophile Kolloide diese Gase binden bzw. adsorbieren können, und ob ihre Oberflächen- bzw. Grenzflächenaktivität hierbei beeinflusst wird. Gleichzeitig sollte durch Heranziehung des Stickoxyduls eine Stellungnahme bezüglich der Gültigkeit der Adsorptionstheorie der Narkose angestrebt werden. Eine solche Möglichkeit war dadurch gegeben, dass im Sinne der WIELANDschen Erstickungstheorie[3]) Stickoxydul nicht als echtes Narkoticum angesehen wird, sondern seine Wirkung soll vielmehr durch Sauerstoffverdrängung

---

[1]) 7. Mitteilung: S. MAHDIHASSAN, Bioch. Z. **226**, 1930. [2]) F. F. NORD und J. WEICHHERZ, Z. physiol. Ch. **183**, 218. 1929. [3]) HERM. WIELAND, Arch. exper. Path. **92**, 100 bis 105. 1922.

entstehen. Parallellaufend wurden mit Rücksicht auf die Koagulationstheorie der Narkose Beobachtungen angestellt, ob die hier verwandten Verbindungen eine die lyophilen Kolloide fällende Wirkung feststellen lassen.

1 Einfluss auf die Oberflächenspannung.

Die Voraussetzung für die Durchführung der Messungen war, dass die Oberflächenspannung einer Lösung von lyophilen Kolloiden aus nachfolgend dargelegten Gründen beeinflusst wird, falls eine Adsorption an der Oberfläche der Kolloidteilchen tatsächlich zustande kommt. Stellt man sich vor, dass in einer lyophil-kolloiden Oberfläche heterogen angeordnete Aktivzentren vorhanden sind, welche ihre Entstehung der Ausrichtung der in der Oberfläche befindlichen Molekülgruppen verdanken, so sind zwei Möglichkeiten hinsichtlich der Auswirkung der Adsorption in Betracht zu ziehen: a) Durch Belegen der Aktivzentren mit adsorbierten Molekülen wird die Oberflächenaktivität der Teilchen verringert und demzufolge reichern sich diese in der Grenzphase Wasser | Luft in geringerem Masse als im nichtbelegten Zustande an. Hieraus ergibt sich, dass sich die Oberflächenspannung der Gesamtlösung erhöhen muss. b) Durch Belegen der Aktivzentren mit adsorbierten Molekülen wird die Oberflächenaktivität der Teilchen erhöht. Die nunmehr oberflächenaktiveren Teilchen reichern sich im Gegensatz zu Fall a) in höherem Masse in der Grenzphase Wasser | Luft an, und es entsteht daher eine Oberflächenspannungserniedrigung der Gesamtlösung. Es folgt also, dass sowohl aus der Erniedrigung als auch aus der Erhöhung der Oberflächenspannung auf eine positive Adsorption geschlossen werden kann. Nicht bindend ist dagegen der entgegengesetzte Schluss, für den Fall, dass keine Änderung gemessen werden konnte.

Die Messungen wurden nach der von Lenard, v. Dallwitz-Wegener und Zachmann[1]) angegebenen Bügelmethode bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Sättigung der kolloiden Lösungen wurde durch 2stündiges Einleiten des betreffenden Gases erreicht. Die Kohlenwasserstoffe waren von der gleichen Beschaffenheit wie in den früheren Mitteilungen angegeben; das Stickoxydul war das für Narkosezwecke vorgeschriebene. Gemessen wurden die Änderungen der Oberflächenspannung von Eialbumin- bzw. Natriumoleatlösungen.

[1]) Lenard, v. Dallwitz-Wegener und Zachmann, Ann. Physik [4] **74**, 381. 1924.

Die Eialbuminlösungen wurden aus getrocknetem Eialbumin gewonnen, wobei die ungelösten Anteile durch Zentrifugierung entfernt wurden. Die Konzentration jeder einzelnen Lösung wurde durch Wägung des Trockenrückstandes bestimmt. Die Ergebnisse sind in den unten folgenden Kurven niedergelegt.

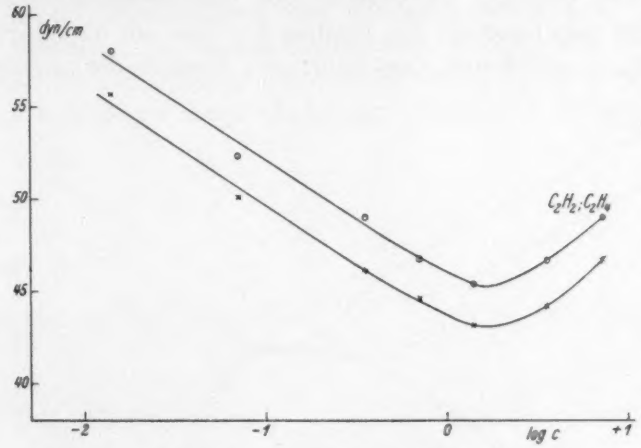

Fig. 1. Oberflächenspannung von Eialbuminlösungen.
× nicht begast. ○ begast mit C_2H_2 und C_2H_4.

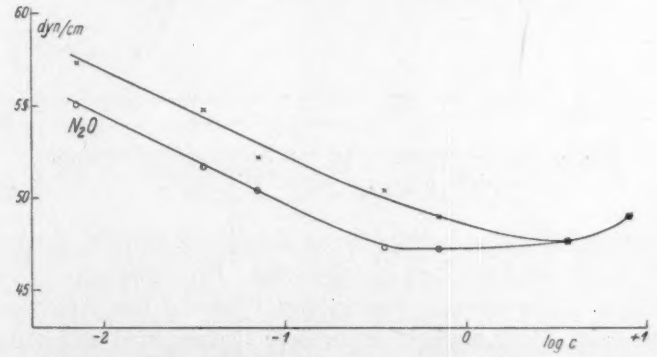

Fig. 2. Oberflächenspannungen von Eialbuminlösungen.
× nicht begast, ○ begast mit N_2O.

Aus den Kurvenbildern (Fig. 1 bis 5) geht hervor, dass die Oberflächenspannungen sowohl bei gasfreien als auch bei gasbeladenen Lösungen ein Minimum aufweisen. Dieses Minimum schwankt bei *Na*-Oleat zwischen Konzentrationen von 0·08% und 0·032%, bei

Eiweiss zwischen 1·8% und 3·1%. Die im Gebiet kleiner Konzentrationen liegenden Kurventeile steigen wesentlich steiler an als die rechts vom Minimum liegenden Äste. Während der Kurvenverlauf beim Eialbumin im vom Minimum rechts liegenden Gebiet gleichmässig ansteigend ist, hat die *Na*-Oleatkurve im Konzentrationsbereich von 0·0001% bis 0·004% eine fast horizontale Richtung. Betrachtet man nunmehr den Einfluss der Gase auf die Oberflächenspannung, so ergibt sich, dass unter dem Einfluss der ungesättigten

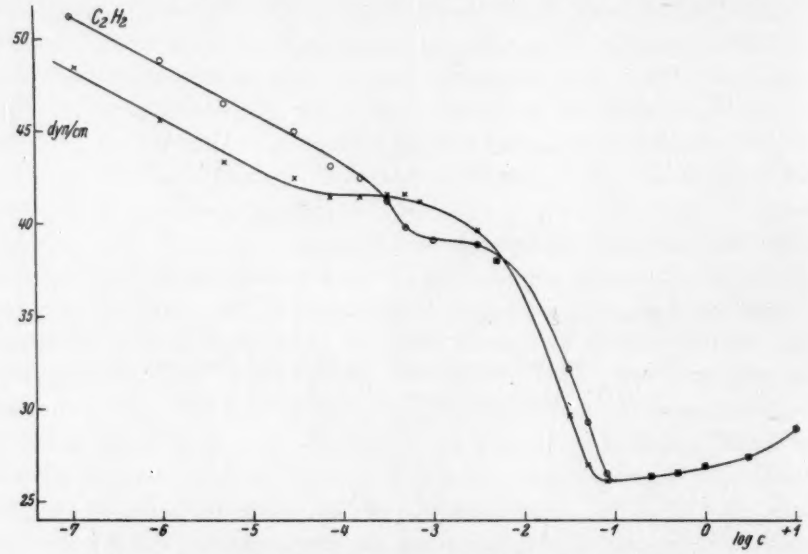

Fig. 3. Oberflächenspannung von Natriumoleatlösungen.
× nicht begast, ○ begast mit C_2H_2.

Kohlenwasserstoffe eine beträchtliche Erhöhung eintritt, dagegen bewirkt Stickoxydul eine fast gleichwertige Erniedrigung. Trotz des strukturellen Unterschiedes war in der Wirkung des Äthylens bzw. Acetylens beim Albumin kein messbarer Unterschied wahrzunehmen (Fig. 1). Während aber die durch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bewirkte Oberflächenspannungserhöhung im ganzen Konzentrationsgebiet ungefähr in der gleichen Grössenordnung bestehen bleibt, verschwindet bei Stickoxydul (Fig. 2) der allerdings entgegengesetzt gerichtete Unterschied der Kurven von der Konzentrationsgrenze von 0·3% aufwärts allmählich bzw. bei etwa 3·2% vollkommen. Der Verlauf der Kurven scheint darauf hinzuweisen, dass der durch

ungesättigte Kohlenwasserstoffe hervorgerufene Unterschied erst in einem höheren Konzentrationsbereich verschwindet.

Der Kurvenverlauf beim Natriumoleat weist auf verwickeltere Verhältnisse hin, indem diese Gase die Oberflächenspannung nicht im ganzen Messbereich, sondern im Fall des Acetylens (Fig. 3) nur in den Konzentrationsbereichen von 0·0 bis 0·0003% bzw. 0·005 bis 0·08% erhöhen. Im dazwischenliegenden Gebiet (von 0·0003 bis 0·005%) wird die Oberflächenspannung erniedrigt, und von 0·08% aufwärts erfolgt gar keine Änderung. Unter der Einwirkung des

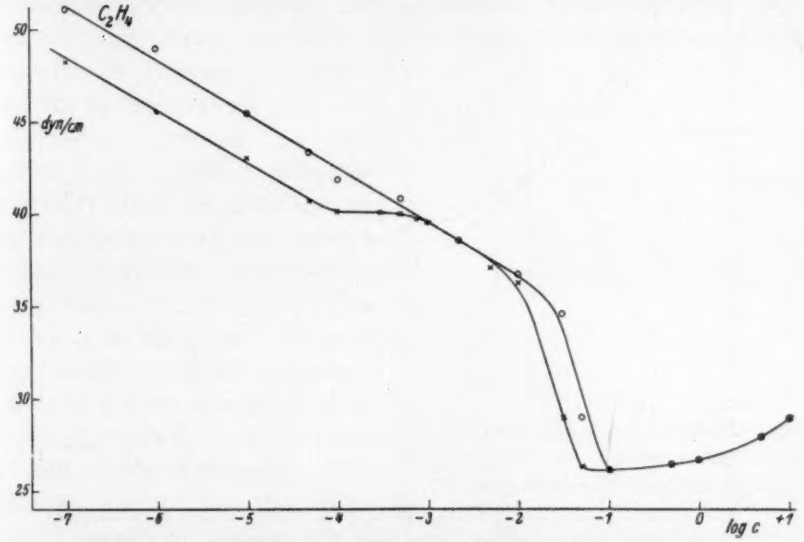

Fig. 4. Oberflächenspannung von Natriumoleatlösungen.
× nicht begast, ○ begast mit C_2H_4.

Äthylens (Fig. 4) kommt zwar eine Oberflächenspannungserniedrigung nicht zustande, aber die Kurven überdecken sich innerhalb der Grenzen von 0·001 bis 0·004%, also die dem begasten *Na*-Oleat entsprechende Kurve ist in diesem Gebiet ebenfalls nach unten verschoben. Im übrigen ist der Kurvenverlauf ähnlich dem der „Acetylen"kurve. Stickoxydul (Fig. 5) erniedrigt die Oberflächenspannung von 0·0 bis 0·05%; von hier an ist keine messbare Wirkung vorhanden. Der bei Einwirkung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zustande gekommenen Überdeckung bzw. Überschneidung der Kurven entspricht hier innerhalb der Grenzen 0·00025 bis 0·01% eine verstärkte Erniedrigung der Oberflächenspannung.

Bevor in eine Erörterung der Gaswirkung eingetreten wird, sollen hier zunächst einige Bemerkungen bezüglich des allgemeinen Kurvenverlaufs vorangestellt werden. Der unregelmässige Verlauf der *Na*-Oleatkurve kann als eine Folge der in den Lösungen verlaufenden Strukturveränderungen verstanden werden. Die Untersuchungen von J. W. McBain[1]) haben gezeigt, dass das *Na*-Oleat in ganz verdünnten Lösungen in völlig hydrolysiertem Zustande vorhanden ist. Steigert man die Konzentration, so wird die Hydrolyse allmählich zurückgedrängt, die saure Seife verschwindet, und es entstehen neutrale

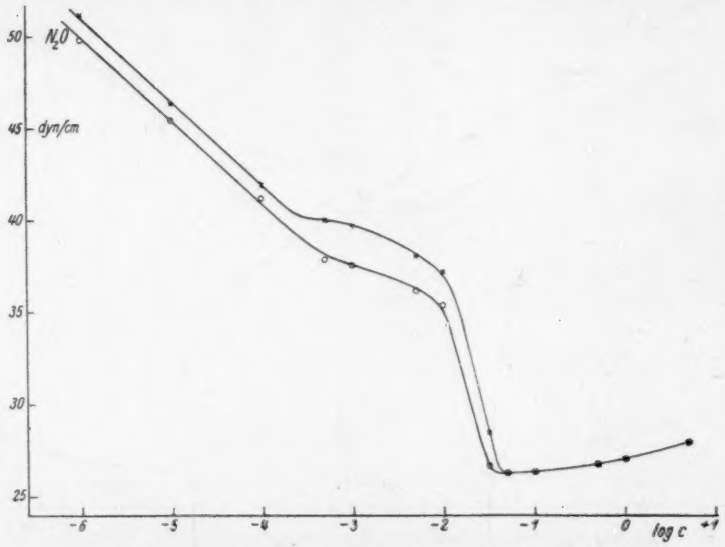

Fig. 5. Oberflächenspannung von Natriumoleatlösungen.
× nicht begast, ○ begast mit N_2O.

bzw. elektrolytisch dissoziierte Seifenmoleküle. Bei weiterem Steigern der Konzentration tritt nunmehr eine Assoziation der Seifenmoleküle ein, indem sich Ionenmicellen und weiterhin in noch grösserem Masse Neutralkolloide bilden. Aus dieser Strukturänderung ergibt sich die Oberflächenspannungskurve der *Na*-Oleatlösungen als eine Resultante der gleichen Kurven der verschiedenen Bestandteile. Nimmt man an, dass die Oberflächenaktivität der sauren Seifen weit geringer ist als die der neutralen Seifenmoleküle, so ergibt sich hieraus mit Rücksichtnahme

[1]) Vgl. J. W. McBain, Third Report on Colloid Chemistry, London 1920, S. 2 bis 40.

auf die allmähliche Bildung der nichtsauren Seifenmoleküle die Erklärung des annähernd horizontalen Teils des links vom Minimum liegenden Kurvenastes. Dies geht eindeutig aus der schematischen Kurvenzeichnung (Fig. 6) hervor. Kurve I ist die Oberflächenspannungskurve des sauren *Na*-Oleats. Infolge der geringen Oberflächenaktivität würde dieses saure *Na*-Oleat in unverändert gebliebenem Zustand die Oberflächenspannung des Wassers nur auf ungefähr 40·0 dyn/cm erniedrigen können. Diese Grenze wird bei einer Konzentration von etwa 0·0001% fast erreicht. Von hier an könnte die Oberflächenspannungskurve fast horizontal verlaufen, falls keine Strukturveränderung eintreten würde. Aber gerade in diesem Gebiet beginnt die Bildung der nichtsauren Seifenmoleküle, die die Oberflächenspannung in stärkerem Masse erniedrigen können. Kurve II stellt die Oberflächenspannungskurve der nichtsauren Seifenmoleküle dar. Da der Übergang von sauren zu nichtsauren Seifen mit steigender Konzentration allmählich erfolgt, zeigen die beiden Kurven keinen scharfen Schnittpunkt, sondern einen abgerundeten Übergang. Von hier an ändert sich die Oberflächenspannung entlang der Kurve II, welche entsprechend der in der Grenzphase erfolgten Adsorption allmählich abflachen muss. Bei ungefähr 0·08% Gesamtseifengehalt wird nunmehr zunächst nur die Micellenbildung, später auch die Entstehung der neutralen Kolloide merklich. Letztere sind weniger oberflächenaktiv als die nichtassoziierten und nichthydrolysierten Seifenmoleküle. Da sich infolge der Assoziation die relative Menge der stark oberflächenaktiven Seifenmoleküle verringert, steigt die Oberflächenspannung der Gesamtlösung an, um so mehr, als die entstandenen Micellen bzw. Neutralkolloide diesen Anstieg nur teilweise kompensieren können. Das Minimum der Oberflächenspannungskurve ist durch diesen Anstieg bedingt, d. h. das Minimum ist eine Folge der Assoziation der gelösten Teilchen.

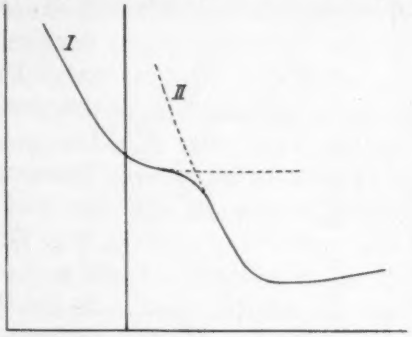

Fig. 6. Entstehung der Oberflächenspannungskurve von Natriumoleatlösungen. *I* saure Seife, *II* neutrale Seife.

Findet man nunmehr bei anderen Stoffen, wie dies z. B. bei Eialbumin der Fall ist, ebenfalls ein Minimum, so ist es nahe-

liegend, die Erklärung auch in einer Assoziation der Teilchen zu suchen.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Entstehung eines Minimums bei hochmolekularen Salzen, wie z. B. cholsaures *Na*, glykocholsaures *Na* und taurocholsaures *Na*, von ETTISCH und KOGANEI[1]) als eine Folge der durch Hydrolyse sich vermehrenden freien Cholsäure verstanden werden kann. Bei *Na*-Oleatlösungen wurde von diesen Autoren kein Minimum gefunden. Diese Feststellung lässt in Anlehnung an die vorher gemachten Ausführungen den Schluss zu, dass unsere Minima und die von ETTISCH und KOGANEI miteinander nichts gemein haben. Der genetische Zusammenhang besteht vielmehr zwischen dem horizontalen Teil der *Na*-Oleatkurve und dem Minimum der cholsauren *Na*-Kurven, indem im letzteren Fall das Verhältnis der Oberflächenspannungen der sauren und nichtsauren Moleküle gerade umgekehrt liegt, und daher der Übergang der einen zur anderen Kurve über ein Minimum und ein Maximum führen muss (Fig. 7). Erfolgt bei höheren Konzentrationen noch eine Assoziation der Teilchen, so könnte dies noch ein zweites Minimum ergeben, das nunmehr dem *Na*-Oleat bzw. Eialbuminminimum entsprechen würde.

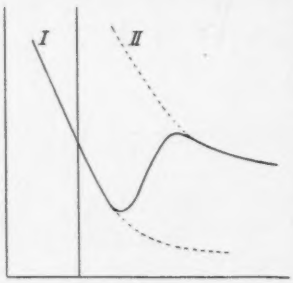

Fig. 7.
Entstehung der Oberflächenspannungskurve von Lösungen von cholsaurem Natrium.

Aus der vorhergehenden Analyse geht hervor, dass die systematische Anwendung von Oberflächenspannungsmessungen zur Feststellung von Strukturänderungen kolloider Lösungen benutzt werden kann. Insbesondere bringt diese Methode Vorteile in denjenigen Konzentrationsbereichen, in denen chemische Hilfsmittel bereits versagen.

Der Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Oberflächenspannungskurve und den Strukturänderungen sowie unsere einleitenden Annahmen vom Zustandekommen einer Adsorption an lyophilen Kolloiden ermöglichen eine Deutung des Einflusses der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bzw. des Stickoxyduls auf die Oberflächenspannung, wobei die Betrachtungen durch den Umstand vereinfacht werden, dass keines dieser Gase die Oberflächenspannung des reinen Wassers verändert. Die Oberflächenaktivität der Kolloidteilchen des

[1]) G. ETTISCH und R. KOGANEI, Bioch. Z. **193**, 390. 1928.

Eialbumins wird hiernach unter dem Einfluss der Kohlenwasserstoffe verringert, wogegen Stickoxydul verstärkend wirkt (vgl. Fig. 1 und 2). Betrachtet man dagegen den Kurvenverlauf beim *Na*-Oleat (Fig. 3 und 4), so kann angenommen werden, dass infolge der Strukturänderung der Teilchen sowohl eine Steigerung als auch eine Verringerung der Oberflächenaktivität unter dem Einfluss der ungesättigten Gase stattfindet. Beachtenswert ist hierbei, dass der Übergang von der Verringerung zur Steigerung der Oberflächenaktivität gerade im kritischen Gebiet der Strukturveränderungen erfolgt. Die Wirkung von Acetylen bzw. Äthylen unterscheidet sich lediglich quantitativ, mit der Massgabe, dass beim Äthylen keine messbare Aktivitätserniedrigung im Verhältnis zur Stammkurve erfolgt. Beim Stickoxydul (Fig. 5) liegen die Verhältnisse analog, indem die durchgehende Erhöhung der Oberflächenaktivität im kritischen Strukturänderungsgebiet in noch stärkerem Masse zum Vorschein kommt. Die Überdeckung der beiden Kurven oberhalb etwa 0·8% Seifengehalt ist darauf zurückzuführen, dass die Grenzphase Wasser | Luft bereits derart stark mit *Na*-Oleat besetzt ist, dass die relativ geringe Oberflächenaktivitätsänderung der Teilchen nicht mehr zur Auswirkung gelangen kann. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Eialbumin | Stickoxydul, während bei Acetylen bzw. Äthylen im angewandten Messbereich keine Überdeckung der Kurven, sondern lediglich eine Annäherung festzustellen war.

In Ergänzung der schon früher ausgeführten Bestimmung der Oberflächenspannung von Hefe-Macerationssäften wurden auch noch die durch Stickoxydul bewirkten Veränderungen gemessen und hierbei gefunden, dass die Oberflächenspannung durchweg — im Gegensatz zur Wirkung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe — erniedrigt wird.

2. Einfluss auf die Grenzflächenspannung.

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung verfolgte den gleichen Zweck wie die Messung der Oberflächenspannung. Die Ausführung dieser Versuche wurde ebenfalls mittels der Bügelmethode bewerkstelligt. Hierbei war durch entsprechende Abmessungen des Bügels darauf zu achten, dass im Augenblick des Abreissens eine Berührung des Bügelrahmens mit der Grenzfläche vermieden werden soll. Die Messungen wurden an der Grenzphase Wasser | Xylol ausgeführt und die Werte mangels einer geeigneten Korrekturformel in Milligrammen angegeben.

Der Einfluss des *Na*-Oleats auf die Grenzflächenspannung des Systems Wasser | Xylol weist im gesamten Messbereich gegenüber dem Kurvenverlauf bei der Oberflächenspannung wesentliche Unterschiede

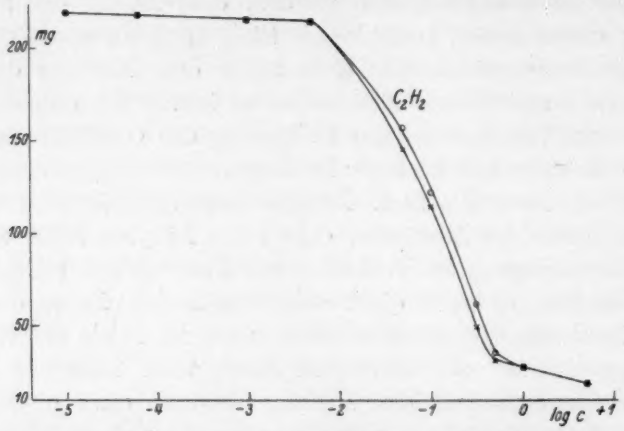

Fig. 8. Grenzflächenspannung von Natriumoleatlösungen und Xylol. × *Na*-Oleat nicht begast, ∘ *Na*-Oleat begast mit C_2H_2.

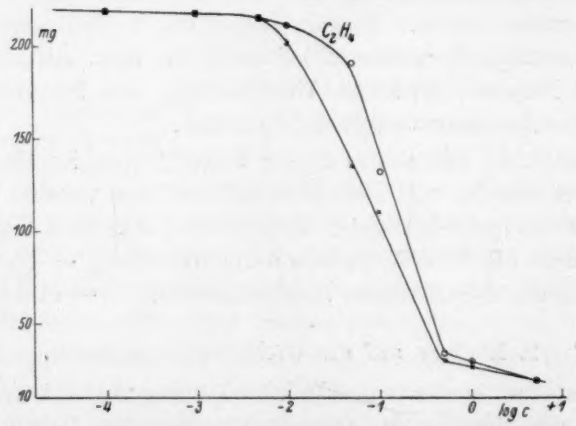

Fig. 9. Grenzflächenspannung von Natriumoleatlösungen und Xylol. × *Na*-Oleat nicht begast, ∘ *Na*-Oleat begast mit C_2H_2.

auf. Zunächst kann festgestellt werden, dass die saure Seife die Grenzflächenspannung fast gar nicht beeinflusst (Fig. 8 und 9). Erst in dem Bereich, wo die saure Seife der nichtsauren Seife Platz macht, also bei etwa 0·004 %, weist der Kurvenverlauf einen scharfen Knick auf, indem die Grenzflächenspannung von hier an stark erniedrigt wird.

Im weiteren Verlauf weist die Kurve kein Minimum auf, es tritt lediglich bei einer Konzentration von 0·5% Gesamtseifengehalt eine der Adsorptionssättigung der Grenzphase entsprechende Abflachung ein. Das Abflachen der Grenzflächenspannungskurve erfolgt also bei höheren Konzentrationen, als bei der Oberflächenspannungskurve das Minimum erreicht wird. Hieraus und aus dem allgemeinen Kurvenverlauf folgt, dass die Assoziation hier einen weit geringeren Einfluss ausübt und daher kein Minimum entstehen lässt. Der Verlauf der Eialbuminkurve (Fig. 10) ist durchweg normal, und es war auch kein assoziationsbedingtes Minimum festzustellen.

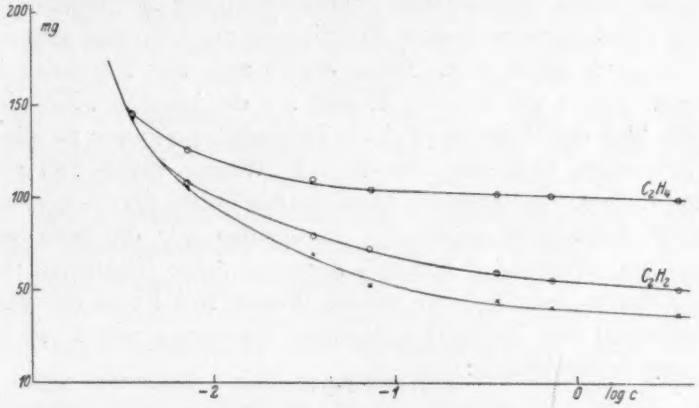

Fig. 10. Grenzflächenspannung von Eialbuminlösungen und Xylol. × Albumin nicht begast, ○ Albumin begast mit C_2H_2 bzw. C_2H_4.

Ein messbarer Einfluss der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bzw. des Stickoxyduls auf die Grenzflächenspannung des Systems Wasser | Xylol war nicht festzustellen. Beim Stickoxydul war auch dann keine Wirkung zu beobachten, wenn in der wässerigen Phase *Na*-Oleat bzw. Eialbumin gelöst war. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe erhöhen die Grenzflächenspannung (Fig. 8 bis 10), und zwar in Gegenwart von Eialbumin, von den ganz niedrigen Konzentrationen abgesehen, im ganzen Messbereich. Bei *Na*-Oleat dagegen tritt die Erhöhung erst oberhalb 0·004% Gesamtseifengehalt auf. Oberhalb 0·5% verschwindet der Einfluss wieder aus den gleichen Gründen, wie sie bei den Oberflächenspannungsmessungen dargelegt wurden.

Die Wirkung des Äthylens ist dem des Acetylens erheblich überlegen.

3. Gasbindungsvermögen der lyophilen Kolloide.

Die Adsorbierbarkeit der hier angewandten ungesättigten Kohlenwasserstoffe bzw. des Stickoxyduls an lyophilen Kolloiden in wässerigen Lösungen konnte bisher nur aus indirekten Gründen angenommen werden, entbehrte aber noch des direkten Beweises. Als indirekter Beweis kann die Beeinflussung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung, sowie die früher beobachtete, auf Enzyme ausgeübte Schutzwirkung angesehen werden. Dementsprechend hätte nunmehr die direkte Messung der Adsorption erfolgen müssen. Die Bestimmung der adsorbierten Mengen stiess aber insofern auf Schwierigkeiten, als infolge der stets vorhandenen Hydratation der lyophilen Kolloide und des etwaigen permutoiden Eindringens der Gase nur eine scheinbare Grösse messbar war. Diese ergibt sich aus folgenden Überlegungen. Lösen wir in 100 g Wasser S g des lyophilen Kolloids, so wird ein Teil des Wassers (W_h) als Hydratationswasser an die Teilchen gebunden, und nur $100-W_h=W$ Wasser bleibt frei zurück. Als eigentlicher lösender Raum kann nur das Volum der obengenannten Menge W betrachtet werden[1]). Bezeichnen wir die vom ganzen System (100 Wasser + S Kolloid) aufgenommene Gasmenge mit L, die Löslichkeit des Gases in reinem Wasser mit l und die von der Mengeneinheit des Kolloids gebundene Gasmenge mit a, so ergibt sich folgende Beziehung:

$$L=Wl+Sa. \tag{1}$$

Hieraus ergibt sich für die von der Mengeneinheit gebundene Gasmenge

$$a=\frac{L-Wl}{S}. \tag{2}$$

Da aber W unbekannt ist, kann a nicht berechnet werden. Dagegen kann eine scheinbar gebundene Menge errechnet werden, wenn man auch das Hydratationswasser als lösenden Raum betrachtet. Es ist sodann

$$L=(W+W_h)l+Sa_1 \tag{3}$$

und hieraus

$$a_1=\frac{L-(W+W_h)l}{S}=a-\frac{W_h l}{S}. \tag{4}$$

Wenn auch a_1 nur eine scheinbare Grösse ist, so liefert sie doch eine Aufklärung darüber, ob die Gase von den Kolloiden gebunden werden oder nicht. Wäre nämlich $a=0$, dann müsste a_1 stets negativ sein. Nehmen wir nunmehr an, dass sowohl die Hydratation als

[1]) Vgl. M. Polanyi, Bioch. Z. **104**, 249. 1920.

auch die Teilchengrösse unverändert bleiben, wenn die in 100 g Wasser gelöste Kolloidmenge verändert wird, so müssen die Sa–S-Kurven linear und proportional mit S verlaufen. Eine Abweichung von diesem linearen Verlauf kann nur dadurch zustande kommen, dass a bzw. W_h keine konstanten Werte sind. Bei konstantem a verursacht die Verringerung der Hydratation eine Abweichung nach oben, die Vergrösserung dagegen eine Abweichung nach unten. Wir wissen aber, dass mit steigender Konzentration sich die Hydratation der lyophilen Kolloide stets verringert, weshalb dann sämtliche Kurven in positiver Richtung der Abszisse nach oben abweichen müssten. Die Änderung von a hat gerade eine entgegengesetzte Wirkung, indem eine Vergrösserung eine Abweichung nach oben und eine Verringerung eine solche nach unten hervorrufen müsste. Die Änderung von a kann in erster Linie durch eine Strukturänderung der Teilchen bzw. Änderung der Teilchengrösse, aber vielleicht auch durch eine Änderung der Hydratation hervorgerufen werden. Da wir hier bei steigender Konzentration mit einer Verminderung der Hydratation zu rechnen haben, kann hierdurch höchstens eine Vergrösserung von a zustande kommen. Der Anstieg der Teilchengrösse läuft gleichsinnig mit einer Oberflächenverringerung, wodurch dann a ebenfalls verringert wird. Die mit der Konzentration zunehmende Assoziation der kolloiden Teilchen führt demnach zu einer Abweichung nach unten, und Sa_1 kann unter Umständen auch negative Werte annehmen. Eine Ausnahme dürfte hier wohl das Na-Oleat unterhalb einer Konzentration von 0·1 % darstellen, da in diesem Gebiet das Na-Oleat in überwiegendem Masse molekular gelöst ist, und eine Oberfläche erst mit steigender Konzentration zustande kommt.

Die Messungen sind in dem von CASSUTO[1]) angegebenen Apparat ausgeführt worden. Um möglichst genau ablesen zu können, war die Messbürette am oberen Ende mit einer Teilung von 0·1 cm³ versehen. Das Adsorptionsgefäss befand sich während der Messung in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf $20{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1°$ gehalten wurde. Sämtliche Gasvolumina wurden auf 0° C und 760 mm Hg reduziert. Die Werte wurden mit Hilfe der Gleichung (3) berechnet. Die Messungen wurden an Na-Oleat, Eialbumin, Gummi arabicum und wasserlöslichem, gereinigtem Ureasepulver[2]) aus Jack-Bohnen-Mehl nach VAN SLYKE

[1]) Vgl. OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen, S. 287; Leipzig 1925.
[2]) Für die liebenswürdige Bereitstellung des Präparats ist der eine von uns (NORD) Herrn Dr. J. HARRIS, Tuckahoe, New York, zu besonderem Dank verpflichtet.

gewonnen (Wirksamkeit 4600 Einheiten). In einem Fall wurde zum Vergleich mit dem Verhalten der lyophoben Kolloide Silicagel herangezogen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Form von Sa_1-S-Kurven in den Fig. 11 bis 13 zusammengestellt.

Die Betrachtung der Kurven zeigt, dass sie — obwohl sie bei höheren Konzentrationen annähernd linear verlaufen — in allen Fällen eine sehr starke Abweichung in Richtung der verminderten Gasbindung aufweisen. Dies ergibt sich daraus, dass sämtliche Kurven den Anfangspunkt des Koordinatensystems zwangsläufig durch-

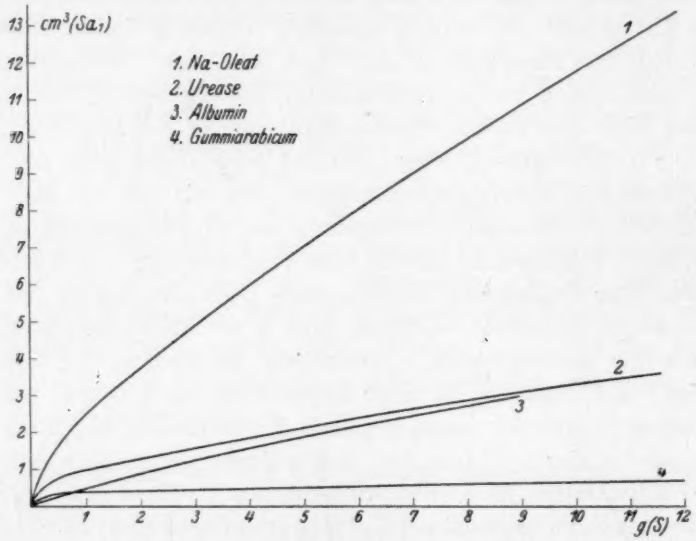

Fig. 11. Gasbindungskurven für C_2H_2.

schneiden müssen und dementsprechend im niedrigen Konzentrationsgebiet eine Krümmung zeigen. Die grössten Abweichungen vom linearen Verlauf zeigen die Kurven der Eialbumin- und Ureaselösungen, die im Fall des Stickoxyduls sogar die Abszisse schneiden. Zum Verständnis dieser Abweichungen können Überlegungen, die sich lediglich auf die Assoziation stützen, nicht ausreichen. Man muss sich nämlich klar machen, dass die Gasbindung einerseits als Adsorption an der Oberfläche erscheint, andererseits dagegen auch als Einlagerung in den intermolekularen Räumen der Kolloidteilchen zustande kommen kann. Angenommen werden muss, dass — während die intermolekulare Einlagerung (permutoides Eindringen) beim *Na*-Oleat über-

wiegt — sie bei Eiweissverbindungen entweder minimal oder gar nicht vorhanden ist. Diese Möglichkeit würde mit der STAUDINGERschen[1]) Auffassung übereinstimmen, nach welcher die Eiweisskolloide keine Micellarstruktur besitzen und daher keine Molekülaggregate sind,

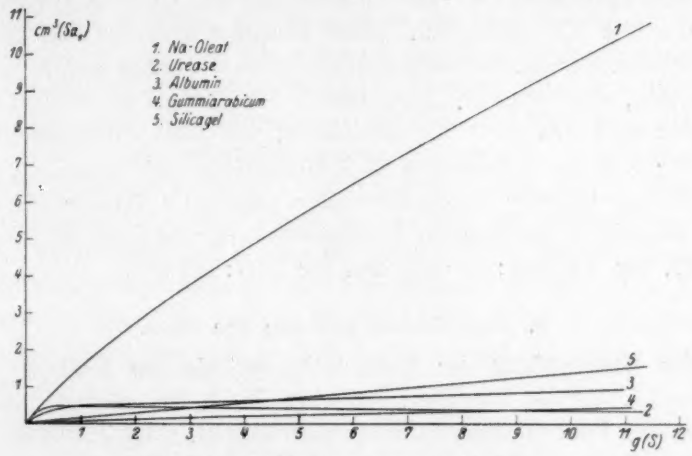

Fig. 12. Gasbindungskurven für C_2H_4.

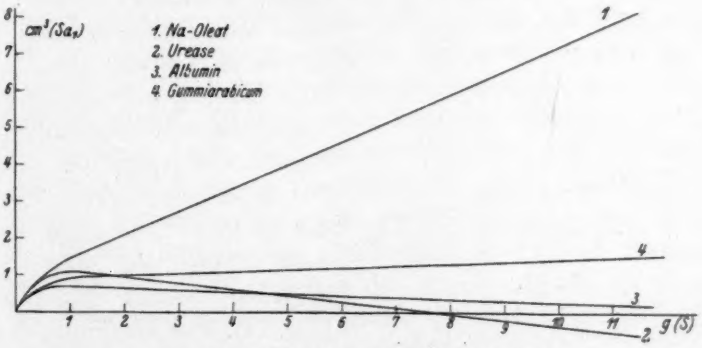

Fig. 13. Gasbindungskurven für N_2O.

sondern lediglich Riesenmoleküle von kolloidem Ausmass darstellen. Aus diesen Überlegungen folgt aber auch, dass mit Hilfe der beschriebenen Messungen keine Entscheidung getroffen werden kann, welcher Anteil der gebundenen Gasmenge an der kolloiden Oberfläche adsorbiert ist bzw. welcher Anteil in das Innere der Teilchen eindringt.

[1]) H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2893. 1929.

Als Ergänzung der früher durchgeführten Ermittlungen wurden auch an Hefe bzw. Hefe-Macerationssaft Messungen angestellt. Es wurde hierbei gefunden, dass 1 g Presshefe $1{\cdot}32 \cdot 10^{-3}$ g Acetylen, $0{\cdot}42 \cdot 10^{-3}$ g Äthylen bzw. $1{\cdot}99 \cdot 10^{-3}$ g N_2O aufzunehmen vermag. Demnach werden von einer Hefenzelle $1{\cdot}47 \cdot 10^{-11}$ g Acetylen, $0{\cdot}47 \cdot 10^{-11}$ g Äthylen bzw. $2{\cdot}21 \cdot 10^{-11}$ g N_2O gebunden. Diese zunächst überraschend klein erscheinenden Mengen der aufgenommenen Gase werden anders zu beurteilen sein, wenn man überlegt, dass sie $0{\cdot}32 \cdot 10^{12}$ Acetylen, $0{\cdot}11 \cdot 10^{12}$ Äthylen und $0{\cdot}31 \cdot 10^{12}$ N_2O-Molekülen pro Zelle entsprechen!

Der von uns untersuchte Hefe-Macerationssaft besass, bei einem Gehalt von 13·496 g Trockensubstanz auf 100 g Wasser berechnet, einen negativen, scheinbaren Adsorptionswert, und zwar für Acetylen: −2·467, für Äthylen: −1·352 und für N_2O: −1·880.

4. Koagulationswirkung der Gase.

Zur Überprüfung der Koagulationstheorie der Narkose wurde untersucht, ob die lyophilen Kolloide durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe bzw. Stickoxydul koaguliert werden. Diese Beobachtungen verliefen, mit Ausnahme beim *Na*-Oleat, durchweg negativ. Aber auch beim *Na*-Oleat wurde lediglich durch Acetylen bzw. Äthylen eine Trübung hervorgerufen, wogegen mittels Stickoxydul keinerlei messbare Koagulation entstand. Die nephelometrischen Messungen der relativen Trübungen ergaben, dass Äthylen eine weit stärkere Wirkung besitzt als Acetylen (Fig. 14). Das Maximum der Trübung liegt für Acetylen bei etwa 0·5 %, für Äthylen bei etwa 4·0 %. Das Maximum des Äthylens liegt etwa dreimal so hoch wie das des Acetylens. Allein an Hand dieses Befundes ist eine einfache Deutung des Vorganges selbst nicht gut möglich; es ist aber wahrscheinlich, dass hierbei die Dehydratation der kolloiden Teilchen und die Strukturänderungen des *Na*-Oleats eine bedeutsame Rolle spielen. In guter Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen gaben die nephelometrischen Messungen auch beim Macerationssaft unter dem Einfluss aller drei Gase negative Ergebnisse.

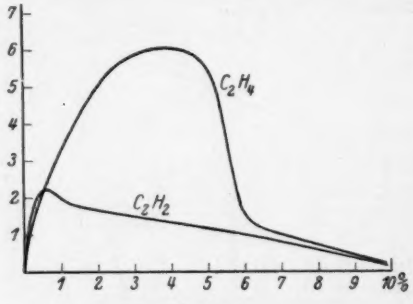

Fig. 14.
Relative Trübungen von Natriumoleatlösungen durch C_2H_2 bzw. C_2H_4.

Zusammenfassung.

Die ausgeführten Messungen über das Gasbindungsvermögen der lyophilen Kolloide haben gezeigt, dass eine positive Gasbindung tatsächlich zustande kommt. Es war aber auf dieser Grundlage keine Entscheidung möglich, ob die Gase an der Grenzfläche der Teilchen adsorbiert werden oder ob ein permutoides Eindringen stattfindet. Die Oberflächenspannungsmessungen besagen aber mit Eindeutigkeit, dass infolge der Einwirkung der Gase die Oberflächenaktivität der kolloiden Teilchen abgeändert wird. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die gebundenen Gase mindestens zum Teil in der Grenzphase adsorbiert sind. Durch Verbindung der angeführten beiden Messungsergebnisse kann also der einwandfreie Beweis einer stattgefundenen Adsorption in der Grenzphase der lyophilen Kolloide erbracht werden. Es besteht hierbei natürlich die Möglichkeit, dass ein Teil der Gase, wie z. B. im Fall des micellaren *Na*-Oleats, permutoid eindringt.

Versucht man, diese Befunde für die Zwecke der Deutung der narkotischen Wirkung dieser Gase auszuwerten, so gelangt man zu dem Ergebnis, dass zwischen der Wirkungsweise der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und dem Stickoxydul ein wesentlicher Unterschied besteht. Während die ungesättigten Kohlenwasserstoffe die Oberflächenaktivität der lyophilen Kolloide verringern, wird diese vom Stickoxydul erhöht. Demgegenüber wird von HERMANN WIELAND[1]) auf Grund seiner Versuchsergebnisse behauptet, dass der Wirkungsmechanismus des Stickoxyduls und des Acetylens wesensgleich ist, und sie dementsprechend nicht in die Gruppe der echten Narkotica, sondern zu den betäubenden Gasen gehören. Dieser Widerspruch, welcher hier eigentlich zwischen der Erstickungstheorie WIELANDS und der Adsorptionstheorie der Narkose besteht, ist geeignet, über die Gültigkeit dieser Theorien einige Überlegungen zu machen. Ist nämlich die Adsorptionstheorie gültig, so besteht zwischen dem Wirkungsmechanismus des Acetylens und des Stickoxyduls der oben erwähnte grundlegende Unterschied. Es könnte nur das Acetylen „echt" narkotisch wirken. Von diesem Standpunkt aus betrachtet kann die Erstickungstheorie nicht richtig sein; denn sie fordert, dass beide Gase den gleichen Wirkungsmechanismus besitzen sollen. Ist aber die Erstickungstheorie ungültig, wie erklärt sich dann die doch

[1]) H. WIELAND, loc. cit.

vorhandene narkotische Wirkung des Stickoxyduls? Es ist klar, dass infolge der entgegengesetzten Beeinflussung der Oberflächenaktivitäten durch Acetylen bzw. Stickoxydul die Adsorptionstheorie keine Antwort auf diese Frage erteilen kann, und somit die Adsorptionstheorie hier ihre Grundlage verliert. Die beiden Theorien schliessen sich also gegenseitig aus, und zwar unabhängig davon, ob die Erstickungstheorie gültig oder ungültig ist.

Die Daseinsberechtigung der Adsorptionstheorie wurde von K. H. Meyer[1]) bestritten, weil ein Teil der Narkotica, wie C_2H_2, C_2H_4, N_2O, die Oberflächenspannung des Wassers und die Grenzflächenspannung zweier Flüssigkeiten nicht abändert. Obwohl diese Nichtbeeinflussung restlos bestätigt worden war, so kann hierauf kein ausreichender Beweis gegen die Adsorptionstheorie begründet werden; denn es ist hiermit gar nicht bewiesen, dass die fraglichen Narkotica, in der Grenzphase fest | flüssig, sich auch inaktiv verhalten werden. Es ist in vorliegender Arbeit gelungen, zu zeigen, dass dies auch tatsächlich nicht der Fall ist. Es ergab sich aber, dass zwei gleichfalls narkotisch wirkende Gruppen von Gasen in ihrem Verhalten wesentliche Unterschiede aufweisen. Die Adsorptionstheorie wäre daher nur dann aufrechtzuerhalten, wenn der narkotischen Wirkung des N_2O ein wesentlich anderer Mechanismus zugeschrieben werden könnte. Ein solcher Mechanismus wäre in der Erstickungstheorie gegeben. Wenn auch nicht zu leugnen ist, dass der Sauerstoffmangel bei allen Narkotica die Narkose vertieft, so ist beim heutigen Stand der Forschungen[2]) die Gültigkeit der reinen Asphyxietheorie höchst unwahrscheinlich. Um die Adsorptionstheorie weiter gebrauchen zu können, müsste vom Standpunkt der Erstickungstheorie ein Unterschied zwischen Acetylen und N_2O feststellbar sein. Es ist aber so, dass nicht nur kein derartiger Unterschied vorhanden ist, sondern dass auch die Asphyxie eine unvermeidliche Begleiterscheinung bei der Anwendung dieser Gase zu sein scheint, da der erforderliche hohe partielle Druck, welcher zur Erreichung der im Sinne der „Lipoidtheorie" notwendigen narkotischen Konzentration in der „Lipoidphase" führt, einen Sauerstoffmangel hervorruft. Fällt aber die Erstickungstheorie, so kann auch die Adsorptionstheorie nicht aufrecht erhalten werden, und es bleibt die „Lipoidtheorie" der Narkose als vorläufige Möglichkeit bzw. es wird erforderlich sein, auf Grund der Lipoidtheorie etwas

[1]) K. H. Meyer, Bioch. Z. **208**, 1 bis 31. 1929. [2]) K. H. Meyer und H. Hopff, Z. physiol. Ch. **126**, 281. 1923.

Geeignetes zu schaffen, um die bekannten sonstigen Schwierigkeiten dieser Theorie zu vermeiden.

Die Koagulationsversuche haben auch hier bewiesen, dass die Einwirkung der Narkotica nicht immer eine Koagulation nach sich ziehen muss, da mit Ausnahme des *Na*-Oleats sämtliche hier herangezogenen lyophilen Kolloide bei den verschiedensten Konzentrationen keine Fällung zeigten. Dies war sogar der Fall bei mit N_2O gesättigten *Na*-Oleatlösungen. Hieraus folgt abermals, dass zwischen Narkose und Koagulation kein ursächlicher Zusammenhang besteht.

Die im Verlauf früherer Untersuchungen gefundene, durch diese Gase auf Enzyme ausgeübte Schutzwirkung findet nunmehr in der hier experimentell nachgewiesenen Gasbindung ihre restlose Erklärung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die gewährte Unterstützung der Untersuchungen aufrichtig gedankt.

Über die Löslichkeit des Wassers in Benzollösungen von Säuren.

Von

R. P. Bell.

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 7. 30.)

Eine theoretische Diskussion wird gegeben über das Gleichgewicht zwischen doppelten und einfachen Molekülen und zwischen hydratierten und nichthydratierten Molekülen in Benzollösungen von organischen Säuren. Besonders werden die Arbeiten von Szyszkowski diskutiert. Es wird eine Methode zur Bestimmung der Löslichkeit des Wassers in Benzollösungen beschrieben. Ergebnisse werden gegeben für Lösungen von den drei Chloressigsäuren, und die Hydratationsgrade wurden berechnet. Die Bedeutung der Resultate für die Hydratationsfähigkeit der einfachen und und doppelten Säuremoleküle wird diskutiert.

Einleitung.

In einer neulich erschienenen Abhandlung hat Szyszkowski[1]) Messungen der Löslichkeit organischer Säuren in trockenem Benzol und in Benzol gesättigt mit Wasser benutzt, um den Hydratationsgrad der Säuren zu berechnen, mit der Absicht, daraus die scheinbaren Dissoziationskonstanten (berechnet aus Verteilungsversuchen) in wahre Dissoziationskonstanten umzuwandeln. In Gegenwart fester Säuren sind die Aktivitäten aller Arten der nichthydratierten Säuremolekeln festgelegt, und die Zunahme der Löslichkeit ist also gleich der Menge der gebildeten hydratierten Säure. Da eine Wasserphase zugegen ist, kann man annehmen, dass die Aktivität des Wassers dieselbe ist wie im reinen Benzol gesättigt mit Wasser. (Da die Benzollösungen nicht im Gleichgewicht mit reinem Wasser sind, sondern mit wässerigen Lösungen von Säuren variierender Konzentration, wird die Wasseraktivität eigentlich ein wenig variieren. Die von Szyszkowski benutzten Säuren sind aber so wenig löslich in Wasser, dass der Effekt vernachlässigt werden kann.) Wenn Szyszkowski diese Resultate für die Berechnung der wahren Dissoziationskonstanten benutzt, macht er die plausible, aber gar nicht sichere Annahme, dass nur die einfachen Moleküle hydratiert sind. Verteilungs- und Löslichkeitsversuche unterscheiden nicht zwischen dieser einfachen Annahme und dem allgemei-

[1]) Szyszkowski, Z. physikal. Ch. **131**, 175. 1928.

neren Fall, wo sowohl einfache als doppelte Molekeln teilweise hydratiert sind, wie man aus der folgenden Betrachtung sieht.

In der Benzolphase haben wir die Gleichgewichte

$$2A \rightleftarrows A_2 \qquad A + H_2O \rightleftarrows A \cdot H_2O \qquad A_2 + H_2O \rightleftarrows A_2 \cdot H_2O$$

und daher

$$\frac{[A]^2}{[A_2]} = K \qquad \frac{[A \cdot H_2O]}{[A]} = K_1 \qquad \frac{[A_2 \cdot H_2O]}{[A_2]} = K_2,$$

da die Wasseraktivität als konstant angenommen wird. (Die Konzentration jeder Molekülart ist in Grammolekül pro Liter auszudrücken.)

Wenn c die Konzentration in der wässerigen Phase ist, wo wir wie gewöhnlich annehmen, dass die Säure vollständig als einfache nichthydratierte Molekeln zugegen ist, gibt das Verteilungsgesetz:

$$\frac{c}{[A]} = p \quad \text{oder} \quad \frac{c}{[A] + A \cdot H_2O} = \frac{p}{K_1 + 1} = p'.$$

Der scheinbare Verteilungskoeffizient einfacher Molekeln, berechnet aus Verteilungsversuchen unter der Annahme von Nichthydratierung ist p', und die scheinbare Dissoziationskonstante von Doppelmolekeln ist:

$$K' = \frac{[A + A \cdot H_2O]^2}{[A_2 + A_2 \cdot H_2O]} = \frac{[A]^2}{[A_2]} \cdot \frac{(K_1+1)^2}{(K_2+1)} = K \cdot \frac{(K_1+1)^2}{(K_2+1)}. \qquad (1)$$

Wenn $K_2 = 0$, d. h. die doppelten Moleküle nicht hydratiert sind, wird (1) mit der Gleichung identisch, die Szyszkowski gegeben hat.

Wenn aber $K_2 \neq 0$, so sind wir nicht imstande, aus den Löslichkeiten in Gegenwart und in Abwesenheit des Wassers die wahre Dissoziationskonstante K zu ermitteln, denn wenn

b = Löslichkeit im trockenen Benzol,

b' = Löslichkeit in mit Wasser gesättigtem Benzol

ist $b' - b = [A \cdot H_2O] + [A_2 \cdot H_2O] = K_1[A] + K_2[A_2]$,

woraus es weder möglich ist, K_1 oder K_2 einzeln zu berechnen, noch den Faktor $\frac{(K_1+1)^2}{(K_2+1)}$.

Die Bestimmung der Löslichkeit des Wassers in Säurelösungen gibt die Totalkonzentration des Wassers, das als hydratierte Säure bei konstanter Wasseraktivität, aber bei variierender Aktivität der anderen Komponenten, zugegen ist, und man erhält dadurch (in Verbindung mit Verteilungsversuchen) prinzipiell eine Methode zur Bestimmung von K_1, K_2 und K.

Hier muss aber gleich erwähnt werden, dass noch Unsicherheit bei der Deutung der Resultate bestehen bleibt. Es wurde oben angenommen, dass ein doppeltes Molekül sich mit einem Wassermolekül verbindet; die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, dass es sich mit zwei Wassermolekülen verbindet, was natürlich zu verschiedenen Resultaten führen würde[1]). Es gibt augenblicklich kein unabhängiges Kriterium, das diesen Punkt entscheidet.

Wegen der experimentellen Schwierigkeit der Bestimmung der Wasserlöslichkeit in organischen Flüssigkeiten ist es schwierig, Resultate zu erreichen, die genügend genau sind, um eine vollständig quantitative Deutung zu erlauben. Ich hoffte aber, dass es möglich sei, für oder gegen die Hypothese, dass nur die einfachen Moleküle hydratiert sind, entscheiden zu können. Man kann die Methode von Szyszkowski nur für Säuren benutzen, deren Löslichkeit in Benzol mit der des Wassers vergleichbar ist, aber man kann die vorliegende Methode auf leichter lösliche Säuren anwenden. Ich untersuchte die drei Chloressigsäuren.

Messungen.

Das Benzol war Kahlbaum „Zur Analyse", welches mehrere Monate über Phosphorsäureanhydrid stand und zuletzt über frischem Phosphorsäureanhydrid destilliert wurde. Monochloressigsäure (Merck „Zur Analyse") wurde aus Benzol umkristallisiert und in Vakuum getrocknet. Dichloressigsäure (Kahlbaum „Zur Analyse") wurde redestilliert, und die zwischen 191° bis 192·5° übergehende Fraktion benutzt. Trichloressigsäure (Merck „Zur Analyse") wurde nicht gereinigt, sondern in Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Sowohl die Säuren als die Lösungen wurden im Exsiccator aufbewahrt.

Um eine Bestimmung zu machen, wurde ein Tropfen Wasser (etwa 0·01 bis 0·1 g) aus einer Pipette in einen mit Glasstopfen versehenen 50-cm^3-Messkolben, der vorher gewogen war, eingegeben. Der Kolben wurde wieder gewogen, und 20 cm^3 einer Lösung, die nicht konzentriert genug war, um all das Wasser zu lösen, zugefügt. Alles wurde auf 60° erwärmt, leicht geschüttelt und schnell auf 10° abgekühlt, wodurch das Wasser als eine fein verteilte und verhältnismässig stabile Emulsion ausgeschieden wurde. Der Kolben wurde leicht in einem Thermostaten von 15°$\pm$0·02° geschüttelt; darauf wurde eine kleine Menge konzentrierter Säurelösung zugefügt und das Schütteln

[1]) Oder das einfache Wassermolekül, das zwei Dipole enthält, , mag sich mit zwei einfachen Säuremolekülen verbinden.

wieder aufgenommen. Nach einiger Zeit wurde eine zweite Menge der Säurelösung zugesetzt, und dieses Verfahren wurde wiederholt, bis die Lösung beim Schütteln vollständig klar war. Um entscheiden zu können, wann die Lösung klar war, wurde sie mit einem ähnlichen, mit reinem Benzol gefüllten Kolben verglichen. Gewöhnlich blieb ein Teil des Wassers immer ungelöst. Da dieses aber als Teilchen, die an den Seiten des Kolbens haften blieben, zugegen war, sah die Flüssigkeit klar aus. Um dieses Wasser sichtbar zu machen, wurde der Kolben, wie vorher, auf 60° erwärmt und auf 10° abgekühlt. Wenn die Lösung beim Stehen bei Thermostatentemperaturen noch trübe war, wurde das Zufügen von Säure fortgesetzt. Ich nahm an, dass das Gleichgewicht erreicht war, wenn die Lösung nach Erwärmen, Kühlen und Erwärmen auf die Temperatur des Thermostaten wieder klar wurde. Dies war gewöhnlich der Fall nach zwei, höchstens drei Wiederholungen des Verfahrens. Der Kolben wurde dann gewogen, und das spez. Gewicht und die Säurekonzentration der Lösung bestimmt durch Wägung und Titrierung von 5 cm^3 mit Alkali.

Die Hauptfehlerquellen dieser Methode sind:

a) Die Schwierigkeit, mit dem Auge zu bestimmen, wann die Lösung klar wird, und

b) die Gefahr, dass kleine Wasserteilchen im Kolbenhalse stecken bleiben und nicht gelöst werden.

Den ersten Fehler könnte man wahrscheinlich vermeiden durch Verwendung eines optischen Systems, wie z. B. eines Nephelometers. Der zweite wurde dadurch vermieden, dass der Kolben nur leicht und in senkrechter Stellung geschüttelt wurde. Es war kein Fehler wegen Übersättigung zu befürchten, weil die Lösung unter 15° abgekühlt wurde, was immer eine sichtbare Ausscheidung von Wasser zur Folge hatte. Aus der Übereinstimmung der Resultate scheint es, dass der Mittelfehler der vorliegenden Bestimmungen 3% bis 5% beträgt.

Einige Versuche wurden ausgeführt, um die Verwendbarkeit der Methode für andere Lösungsmittel als Benzol zu untersuchen. In *n*-Hexan ist Wasser auch bei höheren Temperaturen so wenig löslich, dass die Methode sehr umständlich wäre. Bei Tetrachlorkohlenstoff ist die Emulsion, die beim Kühlen der heissen Lösung gebildet wird, instabil und scheidet sich schnell als gröbere Teilchen aus. Bei Chloroform wird eine stabile Emulsion gebildet; die Bestimmung wird aber schwierig, weil das Wasser auf der Oberfläche der Lösung fliesst und deshalb leicht dem Lösen entgehen möchte. Toluol verhält sich wie Benzol.

In der folgenden Tabelle der Resultate ist:
c_1 = Konzentration der Säure in Grammol pro 1000 g Lösung,
c_2 = Löslichkeit des Wassers in Grammol pro 1000 g Lösung,
d = spez. Gewicht der Lösung,
c_1' = Konzentration der Säure in Grammol pro Liter,
c_2' = Löslichkeit des Wassers in Grammol pro Liter.

Monochloressigsäure.

c_1	c_2	d	c_1'	c_2'
0·0620	0·0329	0·884	0·0550	0·0291
0·115	0·0423	0·881	0·101	0·0373
0·174	0·0574	0·880	0·153	0·0505
0·217	0·0645	0·885	0·192	0·0570
0·284	0·0776	0·888	0·256	0·0690
0·325	0·0828	0·886	0·288	0·0733
0·404	0·1000	0·892	0·360	0·0892

Dichloressigsäure.

c_1	c_2	d	c_1'	c_2'
0·0350	0·0408	0·880	0·0308	0·0359
0·0710	0·0550	0·880	0·0625	0·0484
0·123	0·101	0·883	0·108	0·0890
0·179	0·130	0·895	0·160	0·116
0·195	0·138	0·890	0·173	0·123

Trichloressigsäure.

c_1	c_2	d	c_1'	c_2'
0·0278	0·0426	0·878	0·0247	0·0379
0·0506	0·0690	0·878	0·0444	0·0606
0·0950	0·115	0·887	0·0841	0·102
0·140	0·165	0·885	0·124	0·146
0·176	0·210	0·888	0·156	0·186
0·219	0·247	0·892	0·196	0·220

Zum Vergleich wurden die Resultate von WADDELL[1]) bei 25° in Normalitäten nach Gewicht und Volumen umgerechnet.

Essigsäure (25°) (WADDELL).

c_1	c_2	d	c_1'	c_2'
0·077	0·011	0·874	0·067	0·0095
0·215	0·033	0·876	0·19	0·029
0·52	0·083	0·878	0·46	0·073
0·87	0·14	0·882	0·77	0·125
1·17	0·19	0·886	1·03	0·17

[1]) WADDELL, J. physical Chem. **2**, 233. 1898.

Die Werte für c_1' und c_2' der ersten drei Säuren sind in der Figur graphisch dargestellt. Für Essigsäure gibt es nur Raum für die zwei ersten Punkte. Die anderen liegen aber auf derselben geraden Linie, die in der Figur gegeben ist.

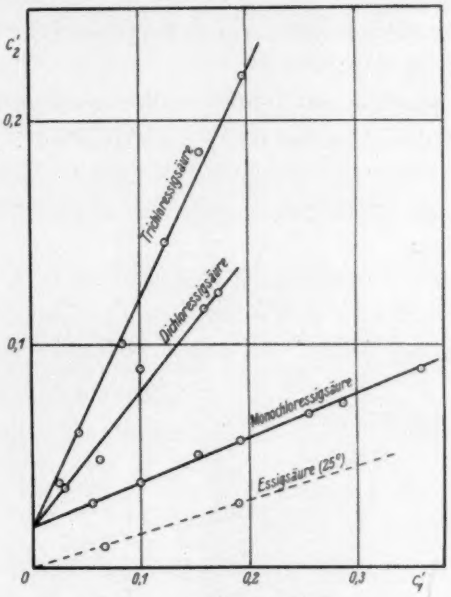

Fig. 1.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie aus der Figur hervorgeht, können die Linien, die die Punkte der drei hier studierten Säuren verbinden, leicht bis zum Nullpunkt der Säurekonzentration extrapoliert werden, wo sie alle drei in einem Punkt zusammentreffen, der die Löslichkeit des Wassers in reinem Benzol bei 15° C repräsentiert. Der so erreichte Wert ist 0·018 Mol/Liter, welcher etwas niedriger ist als der Wert 0·023, den man durch Interpolation von Groschuffs[1]) Messungen erhält, obgleich die Differenz wahrscheinlich nicht grösser als die Summe der wahrscheinlichen Fehler ist, besonders weil Groschuff keine Messungen zwischen 3° und 23° anstellte.

Waddells Zahlen für Essigsäure bei 25° geben dagegen eine gerade Linie, die durch den Anfangspunkt geht, welches bedeuten

[1]) Groschuff, Z. Elektrochem. 17, 348. 1911.

muss, dass das von ihm benutzte Benzol bei 25° mit Wasser gesättigt war, obgleich es nicht erwähnt wird.

Man sieht, dass die Punkte für jede Säure (auch Essigsäure) innerhalb der Versuchsfehler auf einer geraden Linie liegen; d. h. in dem studierten Konzentrationsbereich ist der Bruttohydratationsgrad unabhängig von der Konzentration. Die Neigungen der Linien, d. h. der Hydratationsgrade, sind:

Trichloressigsäure	1·07	Dichloressigsäure	0·60
Monochloressigsäure	0·20	Essigsäure	0·15

Wie in der Einleitung erwähnt, können wir zwei allgemeine Annahmen betreffs der Hydratationsgrade der anwesenden Molekülarten machen, entweder:

a) eine gewisse Anzahl sowohl einfacher als auch doppelter Moleküle sind jeweils mit einem Wassermolekül verbunden, oder

b) eine gewisse Anzahl einfacher Moleküle sind mit einem Wassermolekül, und eine gewisse Anzahl Doppelmoleküle sind mit zwei Wassermolekülen verbunden.

Wir betrachten erst a).

Wenn c = Gesamtkonzentration der Säure (mit dem Molekulargewicht des einfachen Moleküls berechnet),

s = Wasserlöslichkeit in der Säurelösung,

s_0 = Wasserlöslichkeit in reinem Benzol

ist, haben wir die Gleichung

$$c=[A]+2[A_2]+[A.H_2O]+2[A_2.H_2O]=[A](1+K_1)+2A_2(1+K_2) \quad (2)$$

$$s=[A.H_2O]+[A_2.H_2O]+s_0=s_0+K_1[A]+K_2[A_2]. \quad (3)$$

Man erhält eine streng lineare Beziehung zwischen c und s, nur wenn entweder $[A]$ oder $[A_2]$ gleich Null ist, d. h. wenn die Säure ganz als einfaches oder ganz als doppeltes Molekül existiert. Eine annähernd lineare Beziehung kann man aber erwarten, entweder wenn

I. $[A]$ gross im Vergleich zu $[A_2]$ und K_2 nicht gross im Vergleich zu K ist, d. h. der Dissoziationsgrad ist gross, und der Hydratationsgrad der doppelten Moleküle ist vergleichbar mit oder kleiner als der Hydratationsgrad der einfachen Moleküle. Oder wenn

II. $[A_2]$ gross im Vergleich zu $[A]$ und K_1 nicht gross im Vergleich zu K_2 ist, d. h. der Assoziationsgrad ist gross, und der Hydratationsgrad der einfachen Moleküle ist vergleichbar mit oder kleiner als der der doppelten Moleküle.

Nehmen wir dagegen an, wie unter b) erwähnt, dass ein doppeltes Molekül sich mit zwei Wassermolekülen verbinden kann, und schreiben wir

$$\frac{[A_2 \cdot 2\,H_2O]}{[A_2]} = K_3,$$

so haben wir

$$c = [A](1 + K_1) + 2[A_2](1 + K_3), \tag{4}$$

$$s = s_0 + K_1[A] + 2K_3[A_2]. \tag{5}$$

Die Gleichungen (4) und (5) geben eine andere mögliche Erklärung der linearen Beziehung, d. h. dass $K_1 = K_3$, die für alle Dissoziationsgrade gilt. Es scheint aber unwahrscheinlich, dass der Hydratationsgrad der Säuremoleküle nicht von deren Assoziationsgrad beeinflusst werden sollte.

Wenn endlich entweder K_1, K_2 oder K_3 sehr gross ist, erhält man eine gerade Linie mit den Neigungen 1 bzw. $^1/_2$ oder 1, abgesehen von dem Dissoziationsgrad in Abwesenheit von Wasser.

Der letzte Fall scheint durch die Ergebnisse für Trichloressigsäure, die ziemlich genau ein Wassermolekül pro Säuremolekül aufnimmt, illustriert zu sein. Man weiss nicht, ob die erhaltene Lösung

$$CCl_3COOH \,.\, H_2O \text{ oder } (CCl_3COOH)_3 \,.\, 2\,H_2O$$

oder eine Mischung der beiden Arten enthält. (Man könnte diesen Punkt entscheiden durch Molekulargewichtsbestimmungen, d. h. durch Messung der Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels.) Trichloressigsäure zeigt also eine sehr grosse Affinität für Wasser, was ferner durch seine hygroskopische Natur bestätigt wird und mit der Stabilität des Chloralhydrats $CCl_3CHO \,.\, H_2O$ in Beziehung gebracht werden mag. Es ist merkwürdig, dass das einzige Hydrat der Trichloressigsäure, das man in festem Zustand erhalten hat, drei Moleküle Wasser enthält[1]). Eine Mischung mit der Zusammensetzung $CCl_3COOH \,.\, H_2O$ wurde dargestellt, indem man der Trichloressigsäure gestattete, Feuchtigkeit bis zum erforderlichen Gewicht aufzunehmen, und es wurde gefunden, dass die Mischung auch in Tetrachlorkohlenstoff und *n*-Hexan löslich war, obgleich Wasser in den beiden letzten Lösungsmitteln weniger löslich ist als in Benzol, und Szyszkowski[2]) fand für Benzoesäure und Salicylsäure in Tetrachlorkohlenstoff einen kleineren Hydratationsgrad.

Bei den anderen drei Säuren ist ein verhältnismässig grösserer Teil in dem nicht hydratierten Zustand zugegen, und die Molekular-

[1]) Colles, J. chem. Soc. London **89**, 1246. 1906. [2]) Szyszkowski, loc. cit., S. 183.

gewichtsbestimmungen, obgleich nicht zahlreich, zeigen, dass alle drei Säuren in Abwesenheit von Wasser stark assoziiert sind in Benzollösung.

Die kryoskopischen Messungen von RABINOWITSCH[1]) geben die folgenden Zahlen:

	Molarität (nach Volumen)	Prozent Säure, als doppelte Moleküle zugegen
Dichloressigsäure . . .	0·41	90·0
	0·62	92·2
Monochloressigsäure .	0·19	94·0
	0·44	101
Essigsäure	0·59	106
	0·69	99·8

Für Monochloressigsäure existieren auch Messungen von MAMELI[2]) über Siedepunktserhöhungen. (Sie wurden in Volumnormalitäten umgerechnet unter Verwendung von spez. Gewichten, die unter der Voraussetzung berechnet wurden, dass die Säure dasselbe spez. Volumen in der Lösung und in reinem Zustande hat.)

Molarität (nach Volumen)	Prozent Säure, als doppelte Moleküle zugegen
0·0996	48·8
0·166	78·6
0·262	85·2
0·387	90·0
0·533	91·0
0·650	94·0
0·770	94·6
0·900	96·0
1·18	101

Diese Zahlen sind bei 78° bis 80° gültig und würden einer viel stärkeren Assoziation bei gewöhnlichen Temperaturen entsprechen. Für Essigsäure haben auch andere Forscher kryoskopisch eine fast vollständige Assoziation gefunden.

Es scheint also für diese drei Säuren, als ob die einzige Erklärung der gefundenen linearen Beziehung zwischen s und c diejenige ist, die oben unter b) gegeben wurde, d. h. der Hydratationsgrad der doppelten Moleküle ist am wenigsten mit dem der einfachen Moleküle

[1]) RABINOWITSCH, Z. physikal. Ch. **132**, 83. 1928. [2]) MAMELI, Gazz. **33**, 484. 1903.

vergleichbar. Die Annahme von SZYSZKOWSKI, dass nur die einfachen Moleküle hydratiert sind, würde nicht zu einer geraden Linie führen, sondern zu einer Kurve konkav gegen die Abszissenachse, annähernd

$$s - s_0 \infty \sqrt{c}$$

für Essigsäure und Monochloressigsäure. Die Werte, die SZYSZKOWSKI für die wahren Dissoziationskonstanten der doppelten Moleküle berechnet, sehen also etwas zweifelhaft aus[1]).

In der oben gegebenen theoretischen Behandlung wurde angenommen, dass

$$\frac{[A \cdot H_2O]}{[A]} = K_1 \qquad \frac{[A_2 \cdot H_2O]}{[A_2]} = K_2 \qquad \frac{[A_2 \cdot 2\,H_2O]}{[A_2]} = K_3 .$$

Die Konstanz dieser „Konstanten" hängt von zwei Annahmen ab:

a) Die Aktivität des Wassers in den Benzollösungen ist konstant.

b) Die Veränderung des Mediums durch Veränderung der Säurekonzentration hat keine merkbare Wirkung auf das Gleichgewicht.

Die erste Annahme gilt nicht ganz streng, da die betreffenden Aktivitäten nicht dem reinen Wasser, sondern wässerigen Lösungen im Gleichgewicht mit Benzollösungen variierender Konzentration zugehören. Die Grösse des hierdurch eingeführten Fehlers kann aus den Ergebnissen von Verteilungsversuchen berechnet werden. Für Essigsäure haben wir die Messungen von HERZ und FISCHER[2]) (die Temperatur wird nicht angegeben), BROWN und BURY[3]) (bei 25°) und SCHILOW und LEPIN[4]) (Temperatur nicht angegeben), die alle bei höherer Konzentration ziemlich gut übereinstimmen. Zwischen $C = 0{\cdot}07$ und $C = 1{\cdot}1$ variiert die Konzentration der Wasserschicht von 1·5 bis 7·5 norm., entsprechend einer Variation der Wasseraktivität von etwa 10%. Für Monochloressigsäure [HERZ und FISCHER[2])] zwischen $C = 0{\cdot}05$ und $C = 0{\cdot}4$ ist die Änderung von 1·5 bis 8 normal, und die Änderung der Aktivität beträgt etwa 12%. (Die elektrolytische Dissoziation der beiden Säuren wurde vernachlässigt.) Für Dichloressigsäure gibt es nur die Bestimmung von GEORGEVICS[5]), die nur von $C = 0{\cdot}0005$ bis $C = 0{\cdot}01$ geht. Bei $C = 0{\cdot}01$ ist die Konzentration

[1]) Einen etwas parallelen Fall hat der Verfasser in einigen nicht publizierten Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten von Carbonsäuren mit Diazoessigester in Benzollösungen gefunden. Die Resultate zeigen, dass die Reaktionsfähigkeit der doppelten Moleküle für jede studierte Säure mit der der einfachen Moleküle vergleichbar ist. [2]) HERZ und FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1138. 1905. [3]) BROWN und BURY, J. chem. Soc. London **123**, 2430. 1923. [4]) SCHILOW und LEPIN, Z. physikal. Ch. **101**, 353. 1922. [5]) GEORGEVICS, Z. physikal. Ch. **90**, 47. 1915.

der wässerigen Schicht nur halb so gross wie bei Essigsäure, so dass im Bereich der in dieser Arbeit studierten Konzentration (0·03 bis 0·2) die Wirkung wahrscheinlich vernachlässigt werden kann. Bei Trichloressigsäure, die fast völlig hydratiert ist, wird eine Änderung der Aktivität des Wassers nur eine Veränderung der Konzentration des freien Wassers zur Folge haben, die kleiner als die Versuchsfehler ist. Für Essigsäure und Monochloressigsäure scheint es also, als ob wir erwarten können, dass die Kurven eine Konkavität gegen die Konzentrationsachse mit einer maximalen Abweichung von der geraden Linie von etwa 10 % zeigen würden. Dies trifft bei den experimentellen Kurven nicht zu, und es ist möglich, dass sie innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler durch eine Verschiebung der Hydratationsgleichgewichte, verursacht durch eine Änderung des Mediums, kompensiert wird. Wenn die berechnete Korrektion bei den experimentellen Ergebnissen eingeführt wird, erhält man Kurven, die schwach konvex gegen die C-Achse sind, und also die entgegengesetzte Krümmung zeigen, als diejenigen, die wir unter der Annahme, dass nur die einfachen Moleküle hydratiert sind, voraussagen konnten.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit von Wasser in Benzollösungen von Mono-, Di- und Trichloressigsäure wurde bei 20° gemessen und die Bruttohydratationsgrade berechnet.

2. Eine theoretische Diskussion wurde gegeben, und es wird gezeigt, dass die erhaltenen Ergebnisse zum Schluss führen, dass sowohl doppelte als einfache Moleküle imstande sind, sich mit Wassermolekülen zu verbinden. Die Werte der Dissoziationskonstanten von doppelten Molekülen in Benzollösungen, die Szyszkowski unter der Annahme, dass nur einfache Moleküle hydratiert sind, berechnete, sind also wahrscheinlich unrichtig.

3. Die Hydratationstendenz nimmt zu in der Reihe

$$CH_3COOH > CH_2ClCOOH > CHCl_2COOH > CCl_3COOH,$$

indem die letzte Säure in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Hexan sich mit einem Molekül Wasser pro Molekül Säure verbindet.

4. Es wird gezeigt, dass die Resultate nicht merkbar beeinflusst werden, wenn wir die Änderung der Aktivität des Wassers in Betracht ziehen.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Brönsted meinen besten Dank für sein Interesse und seine Kritik aussprechen.

Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XXI.

Studien über Kohleoberflächenoxyde.

Von

Nikolai Schilow †, Helene Schatunowskaja und Konstantin Tschmutow.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 30.)

Es wird die Adsorption von Elektrolyten an verschiedenen Kohleoberflächenoxyden untersucht und gezeigt, dass die Adsorptionsfähigkeit der Kohle nicht allein durch die physikalischen bzw. elektrischen Eigenschaften der aktiven Oberfläche, sondern auch durch deren verschiedenen chemischen Charakter bestimmt wird.

1. Vorbemerkungen.

In den vorhergehenden Abhandlungen wurde gezeigt, dass an der aktiven Kohle drei Oberflächenoxyde (Oxyd *A*, *B* und *C*) entstehen[1]), welche durch verschiedene Adsorptionsfähigkeit gegen Säure und Alkali charakterisiert werden. Wir haben nun auch die Adsorption von anderen Elektrolyten an diesen Oxyden untersucht und übereinstimmend mit unseren früheren Versuchen gezeigt, dass für eine erschöpfende Charakteristik der aktiven Kohle als Adsorbent die gewöhnliche Methode deren Untersuchung sich ungenügend erweist. Bekanntlich begnügt man sich, die Adsorption einer Säure, eines Alkalis, des Jods, manchmal auch eines Salzes bzw. eines Farbstoffes an gleichartigen Kohleproben bei bestimmten Konzentrationen der Lösungen und sonst bei gleichen Versuchsbedingungen zu untersuchen. Für praktische Zwecke des Vergleichs von verschiedenen Sorten der aktiven Kohle reicht eine solche Methode aus, will man aber ein vollständiges Bild über die Eigenschaften der betreffenden Kohle erhalten, so muss man daran denken, dass es genügt, die Kohle bis etwa 1 mm Sauerstoffdruck zu evakuieren oder bei 300° bis 800° an der Luft zu erhitzen um den Zustand der Kohleoberfläche und dadurch ihre Adsorptionsfähigkeit sich wesentlich ändern zu lassen. Statt einer einzigen Serie von Adsorptionsversuchen bei bestimmten Versuchsbedingungen muss man also davon drei ausführen um die Adsorptionsfähigkeit der Oxyde *A*, *B* und *C* sowie auch die gegen-

[1]) Schilow und Tschmutow, Z. physikal. Ch. 148, 233. 1930; Schilow, Schatunowskaja und Tschmutow, Z. physikal. Ch. 149, 211. 1930.

seitigen Übergänge derselben völlig zu definieren. Dies hat insofern ein theoretisches Interesse, dass man durch solche Untersuchungen den Einfluss von physikalischen bzw. von chemischen Eigenschaften und Zuständen der Kohleoberfläche auf die Adsorptionsfähigkeit der aktiven Kohle getrennt präzisieren kann.

Die weiter unten mitgeteilten Versuche haben uns zu folgenden Resultaten geführt.

1. Wir haben bestätigt, dass ein starker neutraler Elektrolyt, wie z. B. KCl, am Oxyd B hydrolytisch adsorbiert wird. Dies ist früher von mehreren Autoren beobachtet worden und stimmt mit unserer Auffassung, dass das Oxyd B mit Wasser ein zweiwertiges Hydroxyd bildet, welches mit dem neutralen Salz durch Austausch ein lösliches Hydroxyd in der Lösung entstehen lässt, nach der Gleichung:

$$::C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,KCl \rightarrow ::C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2\,KOH.$$

In Gegenwart von saurem Oxyd C erfolgt dagegen die Adsorption von entstandenem Alkali durch dieses Oxyd:

$$::C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\cdot\cdot C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + 2\,KCl \rightarrow ::C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2\cdot\cdot C\begin{matrix}O\\OK\end{matrix} + H_2O,$$

so dass keine hydrolytische Spaltung eintritt.

Am einbasischen Oxyd A wird KCl praktisch nicht adsorbiert.

2. Im Falle eines Salzes von starker Säure mit einer schwachen mehrwertigen Base erfolgt die Adsorption an allen drei Kohleoberflächenoxyden ohne hydrolytische Spaltung, entsprechend der Unlöslichkeit der betreffenden Hydroxyde, wie es von uns am $AlCl_3$ beobachtet wurde:

$$2\,AlCl_3 + 3::C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \rightarrow 3::C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2\,Al(OH)_3.$$

Am stärksten ist die Adsorptionsfähigkeit des Oxyds B, am schwächsten die des Oxyds A, das Oxyd C steht in der Mitte.

Dasselbe wird für $CuCl_2$ an den Oxyden A und B beobachtet. Durch das Oxyd A wird $CuCl_2$ sogar in kleinen Konzentrationen zu $CuCl$ reduziert.

3. Bei den Salzen von schwachen mehrbasischen Säuren mit den starken Basen führt die hydrolytische Adsorption am Oxyd B zur alkalischen Reaktion der Lösung, wogegen die Adsorption am Oxyd C eine saure Reaktion der Lösung verursacht nach den Gleichungen:

$$\text{a)}\ ::C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + Na_2HPO_4 \rightarrow ::C=HPO_4 + 2\,NaOH,$$

$$\text{b)}\ ::C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + Na_2HPO_4 \rightarrow ::C\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix} + NaH_2PO_4.$$

4. Eigentümlich verläuft die Adsorption von Na_2CO_3. Nach einem Adsorptionsversuch mit dem Oxyd B weist die Na_2CO_3-Lösung, in Gegenwart von Methylorange titriert, keine Adsorption auf, dagegen wird am Oxyd C eine bedeutende Adsorption beobachtet, welche der Aufnahme von Alkali aus der Na_2CO_3-Lösung entspricht:

$$\cdot\cdot C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + NaOH + NaHCO_3 \rightarrow \cdot\cdot C\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix} + NaHCO_3.$$

Bei Titrationen mit Phenolphthalein wird eine viel grössere Adsorption von Alkali beobachtet; dies kann dadurch erklärt werden, dass das Oxyd B und besonders das Oxyd C bedeutende Mengen von CO_2 enthält[1]), welche in die Lösung gelangen und die Titrationen mit Phenolphthalein beeinflussen.

5. Jod wird aus einer wässerigen KJ-Lösung vom Oxyd B und C adsorbiert, und der Unterschied der Adsorptionsfähigkeit für beide Oxyde ist nicht so bedeutend, wie es für Säure, Alkali und überhaupt für Elektrolyte beobachtet wird.

Es sei hier noch ausdrücklich betont, dass wir nicht behaupten wollen, dass die Adsorption an der aktiven Kohle nur als eine chemische Austauschreaktion verläuft. Durch die Dissoziation der Oxyde wird die Kohleoberfläche elektrisch geladen, so dass ausser dem rein chemischen Austausch eine Ionen- bzw. eine molekulare Adsorption eintreten kann. Die adsorbierten Ionen müssen allerdings von demselben Zeichen sein wie die chemisch aufgenommenen, so dass durch die chemische Natur der Oberflächenoxyde der ganze Vorgang geregelt wird.

2. Experimentelles.

Die aktive Kohle wurde durch Erhitzen der Zuckerkohle bis etwa 900° im CO_2-Strom erhalten. Das aktive Produkt adsorbiert 34% der $^1/_{40}$ norm. HCl, dagegen adsorbiert es nicht das Alkali. Aus dieser Kohle, welche an der Oberfläche das Oxyd B enthält, wird das Oxyd A durch Evakuieren bis zum Druck von 10^{-3} mm erhalten. Beim Arbeiten mit dem Oxyd A werden sämtliche Lösungen sorgfältig ausgekocht und die Versuche unter Luftabschluss ausgeführt.

[1]) Vgl. Schilow und Tschmutow, Z. physikal. Ch. 133, 188. 1928.

Die Arbeitsmethodik ist dabei im wesentlichen dieselbe, welche von Schilow und Tschmutow[1]) früher beschrieben wurde. Um jedoch die Versuche serienweise anstellen zu können, hat man dieselben in starkwandigen Zylindern ausgeführt, deren dicht angeschliffene Glasstöpsel mit T-förmigen Röhren versehen wurden. Ein Ende jeder von diesen Röhren wurde an die Hochvakuumleitung, das andere an eine Ampulle angeschmolzen, welche zur Aufnahme der Lösung nach der erfolgten Adsorption diente. In jeden Zylinder wurde eine bestimmte Menge von aktiver Kohle (0·6 g) sowie auch eine zugeschmolzene Ampulle mit der Versuchslösung (15 cm³) eingeführt. Nach dem Evakuieren wird der Zylinder von der Vakuumleitung abgeschmolzen und die Ampulle mit der Lösung zerbrochen. Man schüttelt während einer halben Stunde, bringt die Lösung in die oben erwähnte angeschmolzene Ampulle hinüber, schmilzt dieselbe ab und zentrifugiert tüchtig, so dass die Reste von Kohle in ein Glaskügelchen am Ende der Ampulle sich sammeln. Nach dem Abschmelzen des Glaskügelchens enthält die Ampulle eine klare Lösung, welche an der Luft untersucht werden kann.

Das Oxyd *C* wird durch Erhitzen der aktiven Kohle (des Oxyds *B*) im Quarzgefäss an der Luft bei 500° bis 550° erhalten. Das Produkt adsorbiert 21 % der $^1/_{40}$ norm. *HCl* und 34 % des $^1/_{40}$ norm. *NaOH*.

A. In der Tabelle 1 sind Versuche angegeben, welche mit verschiedenen Elektrolyten an Oxyden *A*, *B* und *C* ausgeführt worden sind.

Tabelle 1. Adsorption in Prozenten.

	Oxyd *A*	Oxyd *B*	Oxyd *C*
1. KCl $^1/_{40}$ norm.	0	7·1[2])	5·3
2. $AlCl_3$ $^1/_{40}$ norm. Cl'	7·2	28·0	13·8
2. $AlCl_3$ $^1/_{40}$ norm. Al'''	—	28·2	13·7
3. $CuCl_2$ $^1/_{40}$ norm. Cl'	wird	49·6	38·6
3. $CuCl_2$ $^1/_{40}$ norm. Cu''	reduziert	49·0	38·4
4. J_2 $^1/_{40}$ norm.	—	94·0	89·0
5. Na_2CO_3 Methylorange	—	0	10·09
$^1/_{40}$ norm. Phenolphthalein	—	7·3	20·3
6. Na_2HPO_4 Methylorange	—	+ 1·0 *HCl* $^1/_{100}$ norm.	− 0·40 *HCl* $^1/_{100}$ norm.[3])
$^1/_{40}$ norm. Thymolphthalein	—	0·40 *HCl* $^1/_{100}$ norm.	1·10 *NaOH* $^1/_{100}$ norm.

[1]) Schilow und Tschmutow, Z. physikal. Ch. **143**, 41. 1929. [2]) *OH'*-Titer von 5 cm³ der Lösung nach dem Versuch gleich 0·40 cm³ $^1/_{100}$ norm. [3]) Im Vergleich mit der Anfangsablesung für 5 cm³ der Lösung.

B. Unsere früheren Versuche über den Übergang des Oxyds *B* in das Oxyd *A* bezogen sich auf die Adsorptionskurve der $^1/_{30}$ norm. *HCl* bei verschiedenen Sauerstoffdrucken. Es ist nun von Interesse, denselben Übergang an *HCl*-Lösungen von anderen Konzentrationen kennen zu lernen. Solche Versuche sind in der Tabelle 2 angegeben und auf der Fig. 1 graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind dabei

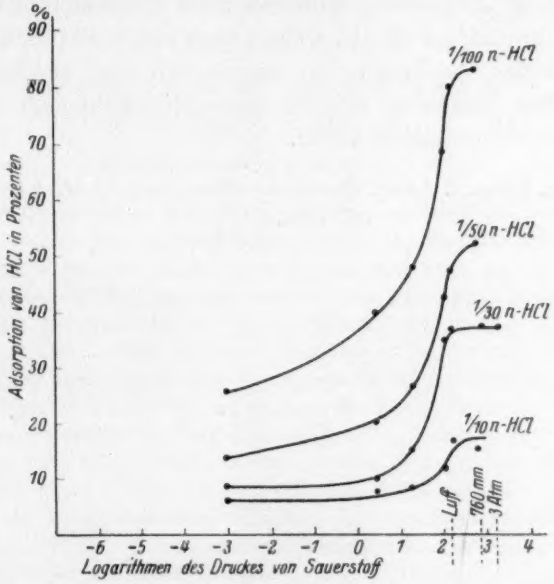

Fig. 1.

auch unsere früheren Versuche angeführt, welche allerdings mit einer anderen aktiven Kohle ausgeführt worden sind. Alle Kurven verlaufen wesentlich parallel zueinander und der eigentümliche Aufstieg für alle Kurven entspricht einem ungefähr gleichen Druckintervall.

Tabelle 2. Adsorption von *HCl* in Prozenten bei O_2-Drucken.

Normale Konzentration von *HCl*	10^{-3} mm	3 mm	20 mm	100 mm	Luft 270 mm	760 mm	3 Atm.
$^1/_{100}$	25·0	39·0	48·5	69·5	81·0	84·0	—
$^1/_{50}$	13·9	20·5	26·5	43·0	47·5	52·6	—
$^1/_{30}$	8·4	10·0	15·5	35·0	37·0	37·0	37·0[1]
$^1/_{10}$	6·2	7·4	8·0	11·7	17·3	14·5	—

[1] Schilow und Tschmutow, loc. cit.

3. Schlussbemerkung.

Durch unsere früheren sowie auch durch die oben mitgeteilten Versuche ist die Existenz der Kohleoberflächenoxyde so gut wie endgültig bewiesen, und es ist ausser Zweifel gestellt, dass die chemische Natur dieser Oxyde eine überaus wichtige Rolle bei den Adsorptionserscheinungen spielt, wenn auch andere Umstände dabei mitwirken können. Diese Auffassung erfordert neue Untersuchungen über die Adsorption an aktiver Kohle, welche vom neuen Standpunkt aus das Vergleichen des Einflusses von chemischen und elektrischen bzw. physikalischen Faktoren auf die Adsorptionsfähigkeit der aktiven Kohleoberfläche gestatten sollen.

Moskau, Labor. f. Anorg. Chemie der Chem.-Technol. Hochschule.
Juli 1930.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung.

I. Über die Änderungen im Röntgenspektrum der Stärke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes[1]).

Von

J. R. Katz.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 30.)

Die physikalisch-chemische Bearbeitung der Probleme der Brotbereitung erscheint dem Autor gerade jetzt eine lohnende Aufgabe. Die Röntgenspektrographie gestattet, die Änderungen der Stärke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes mit einer neuen Methode zu verfolgen. Beim Backen des Brotes verliert die Weizen- bzw. die Roggenstärke ihr typisches Kristallspektrum und geht in eine andere Modifikation über, welche ein neues Kristallspektrum aufweist (Verkleisterungsspektrum). Die Backveränderung der Stärke ist ein erster Grad der Verkleisterung. Die typische Kleisterbildung ist dann der zweite Grad der Verkleisterung. Beim Altbackenwerden des Brotes, das auf einem Retrogradieren der verkleisterten Weizen- bzw. Roggenstärke beruht, tritt ein drittes Spektrum auf, das Retrogradationsspektrum. Freilich ist die Ergänzung der physikalisch-chemischen Forschung durch die kolloidchemische, biologische und biochemische absolut notwendig, will man nicht zu einem einseitigen Bilde der Erscheinungen kommen. Bei diesen komplizierten Erscheinungen liegen ja oft mehrere Prozesse übereinander, während sie scheinbar einen einheitlichen Prozess bilden.

1. Einleitung. Die Bedeutung der physikalischen Chemie für die Probleme der Brotbereitung.

Die Probleme der Brotbereitung sind in den letzten Jahrzehnten wiederholt von biochemischer, biologischer und kolloidchemischer Seite studiert worden. Sie sind so überaus kompliziert, dass sie trotz der vielen auf sie angewandten Arbeit immer noch sehr viel Dunkles enthalten, ja an mancher Stelle sogar in den Grundzügen noch ganz unverständlich erscheinen.

Von verschiedener Seite aufgefordert, die physikalisch-chemische Bearbeitung dieser Probleme — welche ich im Jahre 1912

---

[1]) Nach einem Vortrag auf der Versammlung der Chemiedozenten Nordwestdeutschlands am 20. Oktober 1929 in Kiel.

angefangen[1]) und im Jahre 1917 in einem etwa 300 Seiten starken, leider nur in holländischer Sprache erschienenen Buche vorläufig abgeschlossen hatte[2]) — wiederum aufzunehmen, habe ich diese Aufgabe im Jahre 1928 auf mich genommen[3]) und regelmässig weitergeführt. Es scheint mir jetzt der Augenblick gekommen, mit Veröffentlichungen anzufangen.

Eine neue Bearbeitung der physikalischen Chemie der Brotbereitung schien deswegen jetzt lohnend, weil sich seit 1917 in der Röntgenspektrographie eine neue Untersuchungsmethode herausgebildet hat, deren Anwendung auf dem ganzen Gebiet der hochmolekularen Substanzen überall zu einer reichen Ernte wichtiger neuer Tatsachen geführt hat; ihre Anwendung auf die Brotforschung schien daher verheissungsvoll und geeignet, eine neue Phase in der Erforschung der Brotprobleme zu erschliessen. Brot besteht bekanntlich hauptsächlich aus zwei Bestandteilen: Stärke und Eiweiss (Gluten). Besonders für die Erforschung der Stärke erwies sich die Methode als wichtig. Es wurden daher in erster Linie die Probleme der Stärke röntgenspektrographisch bearbeitet. Es wäre irreführend gewesen, sich dabei nur auf diejenigen Stärkeprobleme zu beschränken, welche unmittelbar wichtig für die Brotforschung sind; es musste vielmehr das Problem der Stärke zugleich in breitem Umfange studiert

[1]) Chem. Weekbl. **1912**, 531 bis 543, 1023 bis 1057; enthält im ersten Teil ausführliche Literaturübersicht. Später teilweise veröffentlicht in deutscher Sprache: Z. Elektrochem. **19**, 202, 663. 1913. Z. physiol. Ch. **95**, 104 bis 106, 147 bis 151. 1915. **96**, 288, 314. 1916. [2]) Onderzoekingen naar het oudbakkenworden van brood en de middelen om het te voorkomen (Untersuchungen über das Altbackenwerden des Brotes und die Mittel, um diese Veränderung zu verhindern). I. Teil. Das Frischhalten des Brotes (107 Seiten). II. Teil. Das Altbackenwerden des Brotes (182 Seiten). Verlag des Ministeriums für Ackerbau, Industrie und Handel im Haag, 1917. [3]) Mein Standpunkt in den Stärke- und Brotproblemen zu Anfang der neuen Untersuchungen wird beschrieben in meinen Aufsätzen über „Röntgenspektrographie der Stärke" und über „Verkleisterung und Retrogradieren der Stärke im Zusammenhang mit dem Problem des Altbackenwerden des Brotes", welche ich auf freundliche Einladung von Dr. R. P. Walton in das von ihm herausgegebene Sammelwerk A comprehensive Survey of Starch Chemistry (Chemical Catalog Co., New York 1928) bearbeitet habe (S. 68 bis 76 und 100 bis 117). Der erste der beiden genannten Aufsätze gibt eine Zusammenstellung der damals bekannten röntgenspektrographischen Tatsachen mit Inbegriff meiner damals noch nicht publizierten Beobachtungen über die Änderungen des Röntgenspektrums beim Trocknen der Stärke, bei der Verkleisterung und beim Retrogradieren. Der zweite Aufsatz gibt einen ausführlichen Auszug aus meinem oben genannten Buch aus dem Jahre 1917.

werden, um ihre Anwendung auf die Probleme der Brotbereitung fruchtbar zu machen.

Kombiniert man die Ergebnisse der röntgenspektrographischen Erforschung des Brotes mit der Anwendung der physikalischen Chemie der Quellung[1]) und mit dem Begriff des chemischen Gleichgewichts[2]) — welche in den Jahren 1911 bis 1917 die Grundlagen meiner damaligen Arbeiten über Brot waren —, so zeigt sich eben die physikalische Chemie als ein fruchtbarer Führer bei der Erforschung der Probleme der Stärke und der Brotbereitung. Ich glaube, dass sie vorläufig weiter führt als die Kolloidchemie, die Biologie oder die Biochemie bei der Erforschung der Stärke- und Brotprobleme getan haben, obwohl gern der Wert dieser anderen Untersuchungsmethoden anerkannt wird. Die Methoden müssen sich ergänzen, weil ja die Erscheinungen so kompliziert sind.

Ich hoffe in einer Reihe von in dieser Zeitschrift zu veröffentlichenden Aufsätzen: „Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung", die bei diesen Forschungen gewonnenen Ergebnisse zu bringen; die bis jetzt noch nicht in deutscher Sprache publizierten Untersuchungen, welche im holländischen Buche aus dem Jahre 1917 beschrieben worden sind, werden dabei nach und nach ausführlich referiert werden, um so mehr, weil das Buch vergriffen ist[3]).

2. Das Problem der Nachtarbeit der Bäcker als richtunggebender Einfluss bei der Entwicklung dieser Untersuchungen.

Es sei mir gestattet, in der ersten dieser Abhandlungen kurz zu beschreiben, auf welchem Wege ich zu den Brot- und Stärkeproblemen gekommen bin; denn dieser Weg bedingt die besondere Betonung gewisser Probleme, welche der Leser bei mir viel ausführlicher als in anderen Untersuchungen und Büchern über Brot und Stärke behandelt finden wird.

---

[1]) Z. Elektrochem. **17**, 800. 1911 (Vortrag auf der Versammlung der Bunsen-Gesellschaft in Kiel). Gesetze der Quellung (Koll. Beih. **9**, 1. 1917). Spätere Zusammenfassungen meiner Untersuchungen über Quellung: Ergebn. d. exakt. Naturw. **3**, 316 bis 404. 1925. **4**, 154 bis 213. 1925. Micellartheorie und Quellung der Cellulose in K. Hess, Chemie der Zellulose, S. 605 bis 799. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Z. Zellulosechemie, **1930**, Februar. [2]) Chem. Weekbl. **1912**. Z. Elektrochem. **19**, 202, 663. 1913. Z. physiol. Ch. **95**, 104, 147. 1915. [3]) Als Doktorarbeit (Amsterdam 1917) könnte es eventuell dem deutschen Leser zugänglich sein.

Im Jahre 1911 wurde ich von Prof. H. P. WIJSMAN, dem damaligen Vorsitzenden der Niederländischen Nahrungsmittelkonferenz, aufgefordert, über die physikalisch-chemischen Änderungen im Brot beim Altbackenwerden und über die Möglichkeit diese Änderungen hintanzuhalten ein Referat vorzutragen auf der damaligen Versammlung der Nahrungsmittelkonferenz in Rotterdam; eben weil die Quellung bei dem Prozess des Altbackenwerdens eine so grosse Rolle spielt, wandte er sich an mich. Gleichzeitig würde Prof. E. VERSCHAFFELT (Amsterdam) als Botaniker die Mikroskopie des Altbackenwerdens behandeln. Anlass zu der Wahl dieses Themas war der Kampf um das gesetzliche Verbot der Nachtarbeit der Bäcker, der damals in Holland aktuell geworden war und es viele Jahre lang blieb. Während im Parlament im Prinzip eine Mehrheit bestand für ein gesetzliches Verbot dieser Nachtarbeit, konnte die Form desselben nicht gefunden werden, weil die verschiedenen Gruppen von Interessenten gegensätzliche Interessen hatten und alle ihre Verteidigung im Parlament fanden. Unter diesen Umständen wurde die Frage nach einem Verfahren, das Altbackenwerden des Brotes hintanzuhalten, wichtig, weil ein solches eher eine Einigung der gegensätzlichen Interessen gestatten würde.

In meinem Referat für die Nahrungsmittelkonferenz[1]) konnte ich nun den Nachweis führen, dass das Altbackenwerden der Brotkrume ein physikochemisches Gleichgewicht ist, das nur bei Temperaturen unterhalb 60° C als Folge der Abkühlung eintritt. Hält man Brotkrume — unter Vermeiden von Wasserverlust — oberhalb dieser Temperatur, so bleibt sie unbeschränkte Zeit frisch; sobald man aber die Temperatur auf 25° C oder darunter fallen lässt, tritt das Altbackenwerden auf. Bei 35° bis 40° C wird die Brotkrume nur halb altbacken, wie lange man auch wartet. Erwärmen auf 80° C macht wiederum frisch.

Diese Untersuchungen veranlassten den damaligen Minister für Ackerbau, Handel und Industrie Exzellenz TALMA, mir die Mittel zu einer gründlichen, umfangreichen, experimentellen Untersuchung über die physikalische Chemie des Altbackenwerdens und Frischhaltens des Brotes anzubieten. Auf Grund dieser Unterstützung habe ich in den Jahren 1913 bis 1916 die Untersuchungen ausgeführt, welche dann im Jahre 1917 zusammenfassend in vorhergenanntem

[1]) Chem. Weekbl. **1912**, loc. cit. Z. Elektrochem., loc. cit.

Buche publiziert worden sind[1]). Leider war es mir in der damaligen Kriegszeit trotz vieler Mühe nicht möglich, eine deutsche oder englische Übersetzung des Buches im Druck erscheinen zu lassen. Später, als der Krieg und die Nachkriegswirren vorbei waren, fand ich dafür keine Zeit mehr. Einen Auszug aus diesem Buche habe ich im November 1916 vorgetragen im Physikalischen Verein in Frankfurt a. M. und im Oktober 1923 in der Versammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin; in dem Sammelwerk von R. P. WALTON[2]) über Stärke habe ich 1928 einen kurzen Auszug in englischer Sprache erscheinen lassen. Sonst blieb das Buch ausserhalb Hollands unbekannt.

Die hier beschriebene Entwicklung der Untersuchungen hat es bedingt, dass die Probleme des Altbackenwerdens und Frischhaltens des Brotes bei meinen Untersuchungen über Brot und Stärke viel stärker in den Vordergrund getreten sind als es sonst der Fall gewesen wäre. Sonst hätte ich ja damit angefangen die Probleme der Teigbereitung, Teiggärung und des Backprozesses zu entwickeln, während jetzt deren Behandlung erst in zweiter Linie möglich war. Doch wurden auch diese — wie wir sehen werden — ausführlich entwickelt; und eine gewisse Einseitigkeit, die bestehen blieb, wird bei der jetzigen zweiten Behandlung der Probleme möglichst nachgeholt werden.

Es wird sich aber — glaube ich — zeigen, dass eben für eine physikalisch-chemische Behandlung der Brotprobleme die Hervorhebung der Frage des Altbackenwerdens sehr günstig war. Denn gerade dadurch kam man — wie wir sehen werden — dem prinzipiellen Problem, was bei der Brotbereitung mit der Stärke geschieht, viel näher als es wahrscheinlich sonst der Fall gewesen wäre.

3. Die Änderungen im Röntgenspektrum der Stärke beim Backprozess.

a) Röntgenspektrum der Stärke im Mehl.

Zum Backen von Brot werden praktisch nur Weizenmehl und Roggenmehl gebraucht; andere Stärkearten werden nur als Zusatz gebraucht. Ich werde mich daher vorläufig auf die Besprechung

[1]) Die Untersuchung habe ich ausgeführt in enger Zusammenarbeit mit und unter Führung von dem damaligen Generaldirektor der Arbeit, Herrn H. A. VAN YESSELSTEYN und seinem Stellvertreter und Nachfolger im Amte, Herrn C. A. P. ZAALBERG. Beiden Herren bin ich zu grossem Dank verpflichtet für ihre stete Förderung meiner Untersuchungen. [2]) R. P. WALTON, loc. cit. Die genannten deutschen Vorträge sind leider damals nicht im Druck erschienen.

von Weizen- und Roggenmehl und von den daraus gebackenen Broten beschränken.

Weizen- und Roggenmehl — als Pressstäbchen untersucht — haben praktisch das gleiche Röntgenspektrum, das in Fig. 1 abgebildet und in Fig. 2 schematisch dargestellt ist. Vergleichende Aufnahmen von Weizen- und Roggenstärke lehren, dass das Spektrum

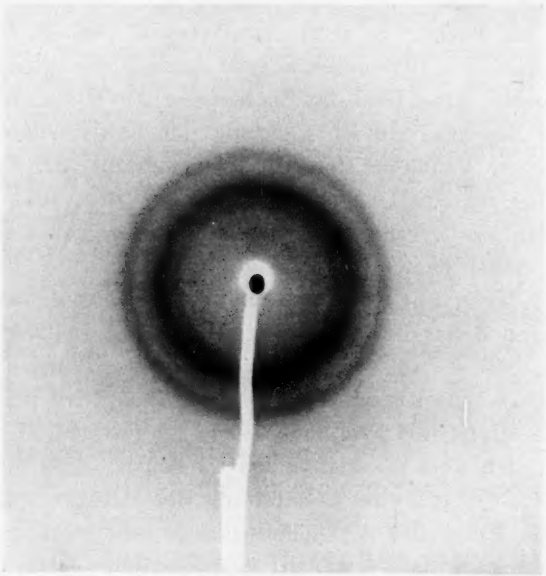

Fig. 1. Röntgenspektrum von nativer Weizenstärke, *A*-Spektrum.
(Mit Schatten des zum Abfangen des Primärstrahls gebrauchten Bleiplättchens.)

des Mehls ein Spektrum der Stärke ist. Das Spektrum des Glutens ist zu wenig intensiv, um sich in diesen Bildern deutlich bemerklich zu machen. Fig. 3 bringt das Röntgenspektrum von (trockenem) Weizengluten.

Das Röntgenspektrum von Weizen- und Roggenstärke ist ein typisches Kristallspektrum[1]) mit etwas verbreiterten Kristallinterferenzen[2]); *A*-Spektrum der Stärke will ich es nennen. Diese

[1]) Es mag bemerkt sein, dass nach der Meinung einiger Autoren noch etwas Zweifel besteht, ob die Spektra von Stärke und Cellulose echte Kristallspektra sind, oder Spektra sui generis. Die Mehrzahl der Autoren aber hält sie für echte Kristallspektra. Ich werde vorläufig diesen zweifelhaften Punkt ausser Betracht lassen. [2]) D. h. dieselben sind nicht so schmal wie bei pulverisierten makroskopisch grossen Kristallen niedrig-molekularer organischer Verbindungen.

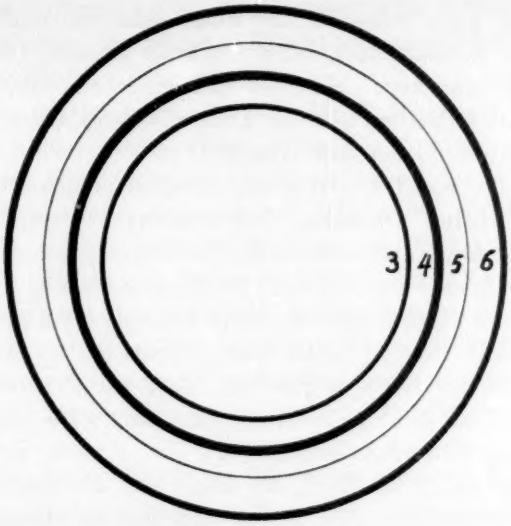

Fig. 2. *A*-Spektrum.

(Schematische Darstellung, Intensität der Linien durch Breite schematisiert.) Zuweilen ist auch der 2-Ring sichtbar. Die schematischen Zeichnungen sind alle in gleichem Massstab gezeichnet.

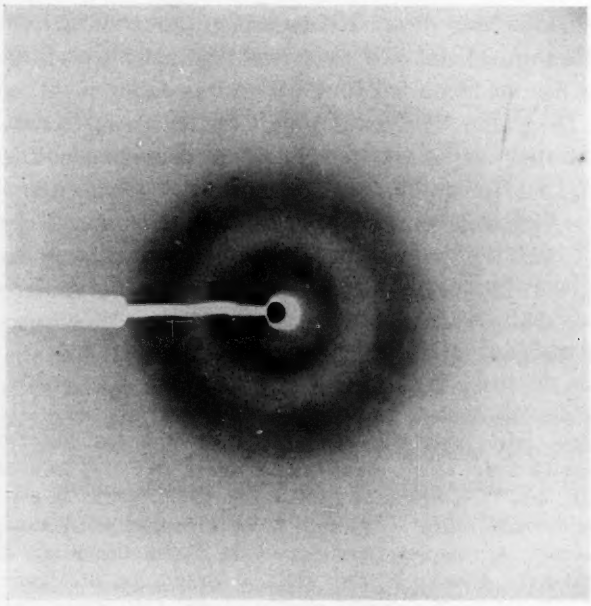

Fig. 3. Röntgenspektrum von Gluten aus Weizenmehl (gedehnt getrocknet).

(Kein Richtungseffekt sichtbar.)

Verbreiterung kann entweder die Folge sein von einem nicht ganz regelmässigen Kristallgitter, oder von sehr kleinen, bloss submikroskopischen Kriställchen. Manches spricht dafür, dass hier die Unschärfe des Kristallgitters in erster Linie die Ursache der Verbreiterung der Kristallinterferenzen sein könnte.

Das Röntgenspektrum ist als ein Kristallspektrum zu betrachten, weil es aus vielen schmalen, fast linienförmigen Interferenzen besteht. Die intensivsten derselben habe ich entsprechend dem Schema in Fig. 2 von 3 bis 6 nummeriert; die Nummerierung fängt bei 3 an, weil bei anderen Stärkearten ein Interferenzring 1 vorkommt, der aber bei Weizen und Roggen nicht nachweisbar ist, und weil 2 so oft fehlt. Ein solches Röntgenspektrum lässt zur Zeit wohl nur eine Deutung zu: dass die Stärkekörner ganz oder zum grossen Teil aus kristallinischer Substanz bestehen[1]). Ein solches Spektrum wird charakterisiert durch die Zahl, die Lage und die relative Intensität der Interferenzstreifen. Wie schon angedeutet, stimmen in diesen Hinsichten die Röntgenspektra von Weizen- und Roggenstärke innerhalb der Fehlergrenzen überein. Tabelle 1 gibt die Lage und relative Intensität der Interferenzen an (siehe Anhang).

Eine Auswertung dieses Röntgendiagramms zur Berechnung der Gitterkonstanten scheint mir noch nicht lohnend[2]), weil das Kristallsystem der Stärke nicht bekannt ist und es daher nicht möglich ist, aus einem Diagramm von nicht parallel orientierten Kriställchen die Gitterkonstanten der Stärke eindeutig zu berechnen. Die Parallelorientierung der Kriställchen ist bisher nicht gelungen[3]).

Bei der Aufnahme und dem Verlust von Wasser — Porenquellung der älteren Autoren[4]) — ändert sich dieses Röntgenspektrum, wie ich im Jahre 1928 gezeigt habe[5]), nicht, soweit die Änderungen sich nicht auf starkes Trocknen ausdehnen. Diese Quellung ist daher mit dieser Beschränkung wahrscheinlich als eine intermicellare

---

[1]) Über die Unterschiede im Röntgenspektrum der nativen Stärkearten siehe die interessante Arbeit von v. Náray-Szabó (Lieb. Ann. **465**, 299. 1928). Meine Nummerierung der Ringe weicht etwas von der seinen ab. [2]) Obwohl v. Náray-Szabó, loc. cit., und O. L. Sponsler (Am. J. Bot. **9**, 471. 1922. J. gen. Physiol. **5**, 757. 1923) es versucht haben. [3]) J. R. Katz, Roentgenspectrography of Starch in R. P. Walton, A comprehensive Survey of Starch Chemistry, S. 68 bis 76. Chemical Catalog Co., New York 1928. v. Náray-Szabó, loc. cit. Kurt H. Meyer, H. Mark und K. Hopf, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1103. 1929. [4]) Arthur Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner, S. 116 bis 127. G. Fischer, Jena 1895. [5]) Roentgenspectrography of Starch, in R. P. Walton, loc. cit., S. 70 bis 75.

Quellung aufzufassen, d. h. das Wasser wird zwischen den sehr kleinen Kriställchen der Stärke aufgenommen ohne aber deren Gitterstruktur zu ändern[1]).

Schon die älteren Autoren — wie W. Nägeli[2]) und Arthur Meyer[3]) — haben nachgewiesen, dass die Analyse der optischen Anisotropie der Stärkekörner — gekennzeichnet durch das bekannte schwarze Polarisationskreuz zwischen gekreuzten Nicols — zu dem Schlusse führt, dass die Kriställchen, aus denen das Stärkekorn aufgebaut ist, radiär orientiert sind. Dieselben werden von den genannten Autoren gern als Nadel angenommen. Aus diesem einfachen Bilde steht auch das Auftreten radiärer Risse beim Trocknen der Stärkekörner in guter Übereinstimmung. Andererseits besitzt das Stärkekorn bekanntlich einen Bau aus konzentrischen Schichten.

b) Das Röntgenspektrum der Stärke am Ende der Teiggärung.

Presst man ein Stückchen Teig am Ende der Teiggärung zu einem 1 mm dicken Stäbchen, trocknet es, und macht ein Röntgenspektrogramm desselben, so bekommt man ein Diagramm, das praktisch wiederum nur ein Stärkediagramm ist; das Glutendiagramm wird nicht deutlich sichtbar. Dieses Stärkediagramm zeigt sich als unverändert, verglichen mit dem aus Mehl.

c) Das Röntgenspektrum der frischen Brotkrume.

Beim Backen des Brotes ändert sich das Röntgenspektrum der Stärke ganz charakteristisch; und zwar treten beim Weizenbrot und und beim Roggenbrot die gleichen Diagramme auf. Das vorher genannte Kristallspektrum verschwindet. Statt dessen tritt ein neues Röntgenspektrum auf — das ich Verkleisterungs- oder *V*-Spektrum nennen werde —, das verschieden scharf ausfallen kann; d. h. die Linienbreite der linienförmigen Interferenzen kann verschieden gross ausfallen; es hängt offenbar von Kleinigkeiten ab, ob es mehr oder weniger scharf ausfällt; bei Brot fällt es aber meistens recht scharf aus. In den häufigen Fällen, wo das Röntgenspektrum scharf ausgefallen ist, sieht dasselbe wie Fig. 4 aus (schematisch in Fig. 5). Es besteht hauptsächlich aus linienförmigen Interferenzen, welche ich

---

[1]) Siehe für die Unterscheidung von intermicellarer und intramicellarer Quellung: J. R. Katz, Ergebn. d. exakt. Naturw. **3**, 348 bis 372. 1924. [2]) W. Nägeli, Die Stärkekörner. Zürich 1858. [3]) Arthur Meyer, loc. cit.

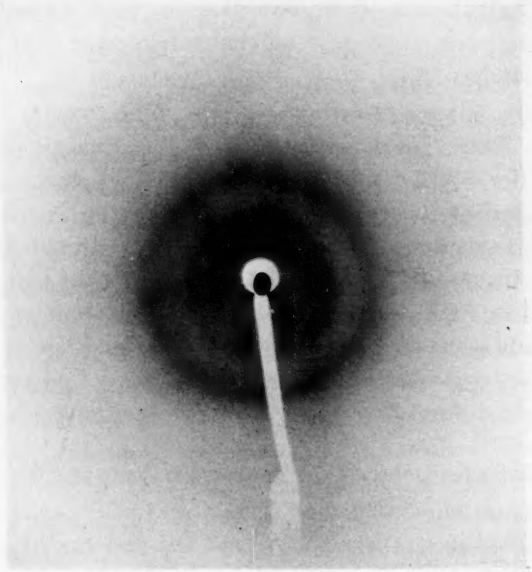

Fig. 4. Röntgenspektrum von frischem Weizenbrot (Krume), *V*-Spektrum.
(Die Interferenzen sind im Negativ erheblich schmäler als in der Reproduktion.)

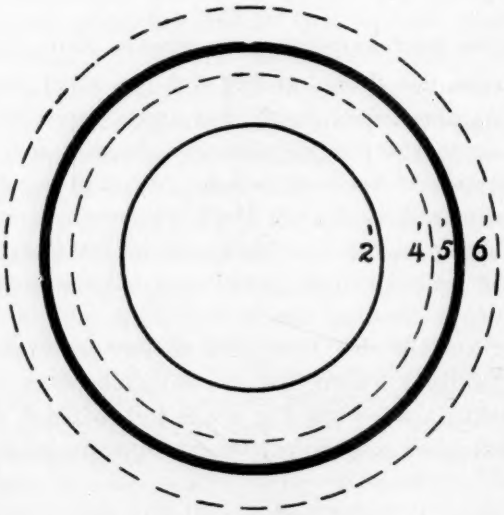

Fig. 5. *V*-Spektrum.
(Schematische Darstellung. Intensität der Linien durch Breite schematisiert.)
Ob die scharfen Schwärzungsgrenzen 4' und 6' zum Diagramm gehören, ist zweifelhaft.

die 2′- und 5′-Interferenz[1]) nennen werde, und aus einer mehr peripher gelegenen, ziemlich breiten Interferenz (oder Gruppe verschmolzener Interferenzen), der ich den Namen 8′-Interferenz geben werde. An beiden Seiten der 5′Interferenz befindet sich noch eine schwache Interferenz (4′- und 6′-Interferenz), die aber nur als eine mehr oder weniger scharfe Schwärzungsgrenze einer diffusen Schwärzung (zwischen 4′ und 6′) sichtbar sind. Während beim Brot die Interferenzkreise des *V*-Spektrums den Charakter etwas verbreiterter Kristallinterferenzen haben, sind sie in anderen Präparaten stark verbreitert; die 4′-, 5′- und 6′-Interferenzen verschmelzen dann zu einem Gebilde, das wie ein amorpher Ring aussieht (Fig. 2 in der IV. Mitteilung). Würde man nur solche Röntgennegative studieren, könnte man aus denselben folgern wollen, dass die kristallinische Stärke beim Backen in eine amorphe Substanz übergeht. Die scharfen Negative lehren, dass der Sachverhalt sehr wahrscheinlich anders ist: die kristallinische Stärke geht durch den Backprozess in eine andere kristallinische Substanz bzw. Modifikation über[2]). Kristallinische Stärke mit *A*-Spektrum geht in eine wahrscheinlich kristallinische Stärke mit *V*-Spektrum über, wobei es vorläufig unbestimmt bleibt, worin der Unterschied zwischen beiden besteht; vielleicht entsteht eine neue chemische Verbindung, vielleicht eine neue allotrope Modifikation der Stärke. Eine dieser beiden Hypothesen ist notwendig, um die beobachtete Änderung des Röntgendiagramms erklären zu können. Sehr vieles spricht — wie wir noch sehen werden — für die Annahme einer chemischen Differenz.

Dass bei einer solchen Umsetzung das Kristallgitter häufig unscharf ausfällt (abhängig von scheinbaren Kleinigkeiten), ist wiederholt bei Polysacchariden beobachtet worden. Es ist wahrscheinlich einem ähnlichen Umstand zu verdanken, dass das Röntgenspektrum von Acetylcellulose so häufig unscharf ausfällt. Und besonders schön

[1]) Die 5′-Interferenz liegt innerhalb der Versuchsfehler an der gleichen Stelle wie die 5-Interferenz des *A*-Spektrums. Innerhalb der 2′-Interferenz liegt in einzelnen Negativen deutlich noch eine Interferenz 1′ von kleinerem Diameter, der oft schlecht sichtbar ist. [2]) Eine andere Möglichkeit wäre, dass das *V*-Spektrum das Röntgenspektrum einer Stärke ist, deren Kriställchen durch weitgehende Deformation des Gitters ihr normales Röntgenspektrum verloren haben. Für diese Annahme spricht hauptsächlich die später zu beschreibende Änderung des Röntgendiagramms beim Zerreiben der lufttrockenen Stärke. Wir wollen daher diese Möglichkeit vorläufig offen lassen, bemerken aber schon jetzt, dass viele andere Tatsachen gegen diese Hypothese sprechen.

ist dieser Prozess zu verfolgen bei Nitrocellulose mit sehr scharfen Kristallinterferenzen, die sich mit Cyclohexanon zu einer Additionsverbindung umsetzt; dabei treten neue Äquatorialinterferenzen auf, die zuweilen äusserst scharf, zuweilen ganz unscharf ausfallen[1]).

Die gleiche Änderung des Röntgenspektrums lässt sich ausserhalb des Brotes reproduzieren, wenn man Weizenstärke mit einer ähnlichen Menge Wasser, wie ihr im Brotteig zur Verfügung steht, auf 70° bis 100° C erhitzt. Das Gluten ist daher für das Zustandekommen dieser Änderung in der Stärke nicht notwendig.

Trocknet man Brot oder die wie oben erhitzte Stärke aus und vermeidet man extreme Trockengrade, so bleibt das Röntgenspektrum unverändert[2]). Es ist also auch bei der *V*-Stärke die Quellung hauptsächlich eine intermicellare.

Besonders wichtig scheint mir die Tatsache, dass die Stärkekörner im frischen Brot nicht mehr das typische schwarze Polarisationskreuz zwischen gekreuzten Nicols aufweisen[3]). Es ist also die zentrale Ordnung der Kriställchen verschwunden (oder dieselben sind nicht mehr doppelbrechend). Überdies färben sich jetzt die Stärkekörner in wässerigen Farbstofflösungen, z. B. Kongorotlösungen, in denen sie vor dem Verbacken sich nicht färbten. Wie diese merkwürdigen Änderungen mit denen des Röntgenspektrums zusammenhängen, wird in folgenden Abhandlungen dieser Reihe studiert werden.

4. Die Änderungen in der Stärke in der Brotkrume beim Altbackenwerden des Brotes.

Untersucht man Brotkrume, die ohne Wasserverlust altbacken geworden ist[4]), so zeigt dieselbe (z. B. 48 Stunden alt) ein ganz anderes Röntgendiagramm als im frischen Zustand. Frische und alt-

---

[1]) Carl Trogus, Kurt Hess und J. R. Katz, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 20 bis 22. 1930. [2]) Dieses Austrocknen kann entweder mit Übermass von 96%igem Alkohol bei Zimmertemperatur geschehen oder (siehe II. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 60. 1930) bei 80° C im Trockenschrank. In beiden Fällen wird die Brotkrume getrocknet, ohne dass die im nächsten Abschnitt (Abschn. 4) zu besprechende Änderung auftritt. [3]) Schon beschrieben von C. L. Alsberg in R. P. Walton, loc. cit., S. 95. Siehe auch H. Huss, Arkiv for Botanik, Stockholm **18**, 1. 1922. [4]) Der französische Forscher Boussingault hat bekanntlich schon im Jahre 1853 den Nachweis geführt, dass das Altbackenwerden der Brotkrume nicht auf Austrocknen beruht, obwohl das altbackene Brot sich trockener anfühlt

backene Brotkrume weisen ein charakteristisch verschiedenes Röntgenspektrum auf, welches von einem verschiedenen Zustand der Stärke im Brot herrührt. Die Interferenzkreise der frischen Brotkrume sind zwar noch anwesend, aber an Intensität geschwächt; daneben sind Interferenzkreise aufgetreten, welche denen des Mehls nahezu entsprechen. Je nach dem Alter des Brotes, dem Wassergehalt der Stärke in der Brot-

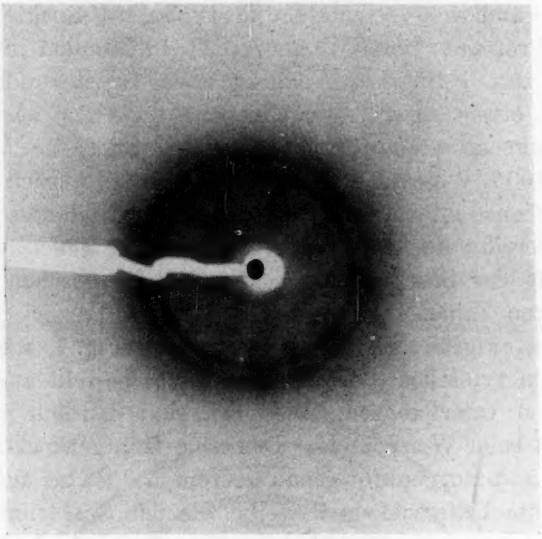

Fig. 6. Röntgenspektrum von altbackenem Weizenbrot (Krume).
(Die beiden 6-Ringe waren im Negativ deutlich sichtbar, der 1-Ring ist oft intensiver als hier abgebildet.)

krume, der Temperatur, bei dem das Brot aufbewahrt ist, ist diese relative Intensität verschieden[1]). Fig. 6 zeigt ein Röntgenspektrogramm der Brotkrume vom in Holland üblichen Weizenbrot.

Die relative Intensität der beiden Spektra im altbackenen Brot ist, wie gesagt, bei gegebener Temperatur und bei einem bestimmten

als das frische. BOUSSINGAULT zeigte, dass die typischen Änderungen in der Konsistenz der Brotkrume auftreten, auch wenn jeglicher Wasserverlust vermieden wird (Ann. Chim. et Physique **36**, 490. 1853). Ebenso gilt von den Änderungen im Röntgenspektrum der Stärke in der Brotkrume, dass dieselben auch dann auftreten, wenn jeglicher Wasserverlust vermieden wird.

[1]) Eine folgende Mitteilung wird diese Einflüsse ausführlich studieren.

Alter des Brotes von dem Wassergehalt der Stärke in der Brotkrume abhängig, und bildet vielleicht zum ersten Male ein Mass für diesen Wassergehalt, den man bis jetzt nicht hat bestimmen können[1]). Bei holländischem Weizenbrot und vielen anderen Brotarten bleibt der 5'-Ring des *V*-Spektrums annähernd gleich intensiv wie der 4-Ring des neuen Spektrums. Erhitzt man lufttrockene Weizenstärke mit 45% seines Gewichts an Wasser 30 Minuten auf 100° C — der Mischungsgrad muss ein sehr inniger sein und sich während des Erhitzens nicht ändern —, so entsteht das typische *V*-Spektrum; bewahrt man diese Präparate ohne Wasserverlust 48 Stunden im Eisschrank auf, so ist das *V*-Spektrum nahezu ganz verschwunden (nur der 5-Ring ist etwas intensiver geblieben) und das neue Spektrum ist fast allein anwesend. Erhitzt man lufttrockene Weizenstärke ebenso mit 100% Wasser, so bleibt beim Altbackenwerden das *V*-Spektrum etwa ebenso intensiv wie im Weizenbrot. Holländisches Weizenbrot wird bereitet aus 100 Teilen Mehl mit 60 Teilen Wasser. Der Wassergehalt der Stärkekörner liegt offenbar zwischen den beiden obengenannten Zahlen.

Das neu aufgetretene Röntgenspektrum (Fig. 7, schematisch in Fig. 8) ist ein typisches Kristallspektrum; es besteht aus vielen und linienförmigen Interferenzen. Dieselben sind deutlich schärfer und schmäler als beim Weizenmehl. Das neue Röntgenspektrum stimmt bei Weizen- und Roggenbrot genau überein und ist bis auf zwei kleine aber konstante Unterschiede dasselbe wie das Spektrum der Mehle. Alle Interferenzen der Mehle finden sich im Röntgenspektrum des altbackenen Brotes wieder; aber statt des 6-Ringes, der bei den Mehlen einfach ist, tritt ein doppelter 6-Ring auf (6a und 6b); und es ist ein intensiver 1-Ring vorhanden, während bei den Mehlen kein 1-Ring vorkommt. Beim Altbackenwerden der Brotkrume verwandelt sich daher die Modifikation mit *V*-Spektrum in eine solche, welche der Modifikation mit *A*-Spektrum sehr ähnlich ist. Die Änderung in der Stärke beim Altbackenwerden lässt sich daher recht gut beschreiben mit einem Worte, das in der Stärkechemie an einer anderen Stelle —

[1]) Der Wassergehalt der ganzen Brotkrume liefert nicht ein Mass für den Wassergehalt der Stärke, da ja das Wasser der Brotkrume zwischen Stärke und Gluten verteilt ist und eben diese Verteilung unbekannt ist. Schon seit vielen Jahren sucht man vergeblich nach einem Verfahren, den Wassergehalt der beiden Bestandteile einzeln zu bestimmen.

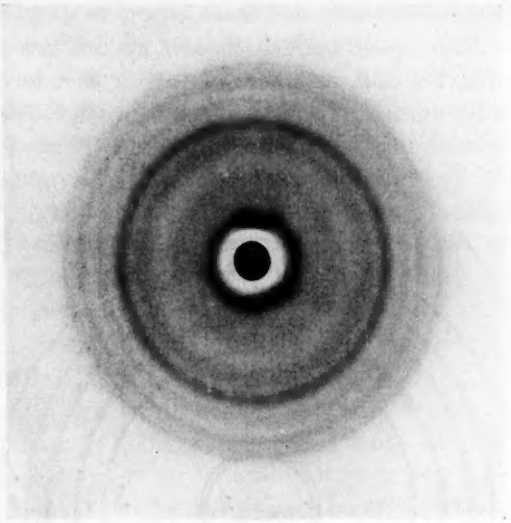

Fig. 7. *B*-Spektrum.

(Um den Schatten des Bleiplättchens herum ist eben noch der 1-Ring sichtbar, dieser weisse Schatten hat einen schwarzen Kern, der nicht zum Diagramm gehört.)

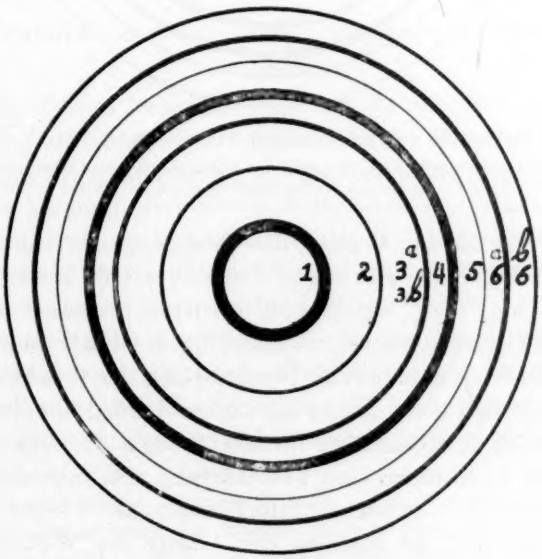

Fig. 8. *B*-Spektrum.

(Schematische Darstellung, Intensität der Linien durch Breite schematisiert.)

nämlich bei den Änderungen des Stärkekleisters — gebräuchlich ist; man kann nämlich sagen: beim Altbackenwerden des Brotes retrogradiert die Stärke, d. h. sie kehrt ein Stück weit in den nicht verbackenen Zustand zurück. Da aber das neue, das *B*-Spektrum, etwas vom *A*-Spektrum verschieden ist, muss das Wort Retrogradieren auch dann mit etwas Vorsicht gebraucht werden, wenn das *V*-Spektrum ganz verschwindet.

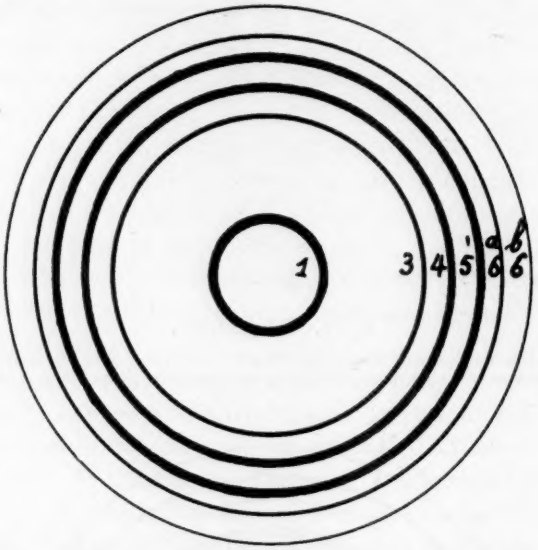

Fig. 9. Spektrum von retrogradierter Weizenstärke $B+V$ (4=5').
(Schematische Darstellung, Intensität der Linien durch Breite schematisiert.)
2- und 2'-Ring an der Grenze der Sichtbarkeit, daher im Schema fortgelassen.

Interessant ist der Verlauf der Änderung des Röntgenspektrogramms mit der Zeit; in einigen Stunden altem Brote findet man meistens fast nur das *V*-Spektrum, das dann im Laufe des nächsten Tages an Intensität abnimmt, während das *B*-Spektrum an Intensität zunimmt. Um eine annähernde Beschreibung der Geschwindigkeit zu geben, mit der sich diese Änderung vollzieht, mag angeführt werden, dass Krume von holländischem Weissbrot, beim Aufbewahren im Eisschrank, nach 15 Stunden eine Verschärfung und Intensitätszunahme der als 4' und 6' bezeichneten „Interferenzen des *V*-Spektrums" aufwies, während nach 24 Stunden der 4-Ring des *B*-Spektrums sich klar entwickelt hatte und ähnlich intensiv wie die 5-Interferenz des *V*-Spektrums war. Die 6-Ringe waren noch nicht deutlich gezeichnet;

eine diffuse Schwärzung mit scharfem Aussenrand lag zwischen 5′ und 6*b*, der 1-Ring war mässig stark[1]). Nach einigen weiteren Tagen hatte der 1-Ring seine volle Intensität bekommen, waren (in einigen Negativen) die beiden 6-Ringe gut in der diffusen Schwärzung gezeichnet; die relative Intensität des 5′-Ringes in bezug auf den 4-Ring hatte nur wenig zugenommen; 5′-Ring war ebenso scharf wie 4- und 5-Ring.

Auch die Quellung der *B*-Modifikation der Stärke ist eine intermicellare Quellung; d. h. das Röntgenspektrum und die Gitterstruktur der Micelle werden bei der Aufnahme und dem Verlust des Wassers nicht verändert (soweit starkes Trocknen vermieden wird)[2]).

Besonders interessant ist die Tatsache, dass die Stärkekörner im altbackenen Brot nicht doppelbrechend sind (weder im Weizenbrot noch im Roggenbrot): es fehlt das typische schwarze Polarisationskreuz zwischen gekreuzten Nicols, das für die nicht verbackenen Stärkekörner so charakteristisch ist. Beim „Retrogradieren" tritt also keine zentrale Ordnung der Kriställchen im Stärkekorn ein, wie sie im nicht verbackenen Stärkekorn bestand. Die Stärkekörner färben sich auch nach dem Altbackenwerden immer noch in den wässerigen Farbstofflösungen, z. B. Kongorotlösungen, in denen sie sich vor dem Verbacken nicht färbten.

5. Frühere Publikationen über diese Änderungen im Röntgenspektrum der Stärke.

Dass die Stärke beim Erhitzen mit 50 bis 100% Wasser, sowie beim Backen des Brotes ein anderes Kristallspektrum bekommt, während beim Altbackenwerden ein Spektrum der nicht verkleisterten Stärke zurückkommt, hat zuerst J. R. Katz im September 1924 in einem Vortrag auf der Versammlung der Kolloidgesellschaft in Innsbruck mitgeteilt. Diese Beobachtungen blieben damals unbeachtet. Dann hat er dieselben genau beschrieben in seinem Referat über Röntgenspektrographie der Stärke, das in der ersten Hälfte von 1928 in R. P. Waltons Sammelwerk über Stärke im Druck erschien[3]). Damals wurde noch offen gelassen, ob beobachtete Unterschiede zwischen nichtverbackener und zwischen altbackener Stärke, die

---

[1]) Die Intensität des 1-Ringes ist aber (möglicherweise infolge der unvollkommenen Aufnahmetechnik) bei kleinem Abstand zwischen Präparat und Platte leicht etwas wechselnd. [2]) Etwas unsicher bleibt dieser Schluss — ebenso beim *A*- und beim *V*-Spektrum — wegen des in der VI. Mitteilung zu beschreibenden zeolith-artigen Wassergehalts der Micelle. [3]) Loc. cit., S. 75—76.

schon damals aufgefallen waren[1]), charakteristisch sind. Es stellte sich dann bei Weiterführung dieser Untersuchungen heraus, dass der beschriebene Unterschied charakteristisch zwischen nichtverbackener Weizen- und Roggenstärke einerseits, und Stärke in altbackenem Brot und in mit 125 % Wasser erhitzter und dann altbackener Weizenstärke andererseits besteht (gefunden in Zusammenarbeit mit TH. B. VAN ITALLIE[2])). Das wird zuerst in der vorliegenden Abhandlung bekannt gegeben, und zwar auf Grund eines hunderte von Beobachtungen umfassenden Materials, das keinen Zweifel mehr zulässt.

6. Die Änderungen im Röntgenspektrum der Stärke bei der Bildung der Brotkruste.

Untersucht man das Röntgenspektrum von homogenen Schichten lufttrockener Brotkruste, die beim Backen nicht allzu dunkelfarbig geworden sind, so findet man Mischdiagramme von dem Röntgenspektrum der unveränderten Stärke oder dem der Modifikation mit *V*-Spektrum (Fig. 10 und 11). Es hängt das davon ab, ob sich aus dem Teig direkt Kruste gebildet hat, oder ob vorher Krume entstanden ist, die nachher zu Kruste geworden ist. Die typische Kruste, welche direkt aus dem Teig unter starkem Austrocknen entstanden ist, kann das fast reine *A*-Spektrum zeigen. Offenbar trocknet in diesem Falle die Rinde des Teigstücks so schnell aus, dass, wenn diese Teile im Ofen die Temperatur von 60° bis vielleicht 180° C durchlaufen, nicht genügend Wasser in derselben anwesend ist, damit aus dem *A*- das *V*-Spektrum entstehen könnte. Es lässt sich nämlich leicht zeigen, dass Weizen- und Roggenstärke ein Erhitzen zu diesen Temperaturen erträgt, ohne dass das *V*-Spektrum auftritt, falls nur der Wassergehalt genügend klein ist. Zum Übergang der einen in die andere Modifikation ist — wie wir später genau zeigen werden — die Anwesenheit einer bestimmten, ziemlich grossen Wassermenge notwendig.

In den ganz schwarz gebrannten Teilen der Brotkruste ist das Röntgenspektrum der Stärke verschwunden; solche Kruste hat das Spektrum einer amorphen Substanz, einen breiten, unscharf begrenzten Ring. Die nicht gebrannten Teile der Kruste zeigen noch immer ein Stärkediagramm, auch wenn sie sehr dunkel sind. Man kann daher auch am Röntgenspektrum einer dunkel gefärbten Kruste be-

[1]) Siehe mein Referat in WALTON, loc. cit., S. 76, Fussnote *. [2]) In einer gemeinsamen Publikation dieser Reihe kommen wir auf diese Tatsache in einem weiteren Zusammenhang zurück (V. Mitteilung).

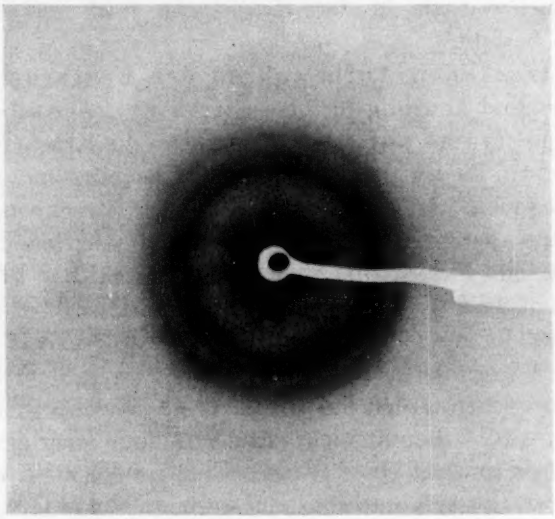

Fig. 10.
Röntgenspektrum von Brotkruste von Weizenbrot (lufttrocken untersucht).

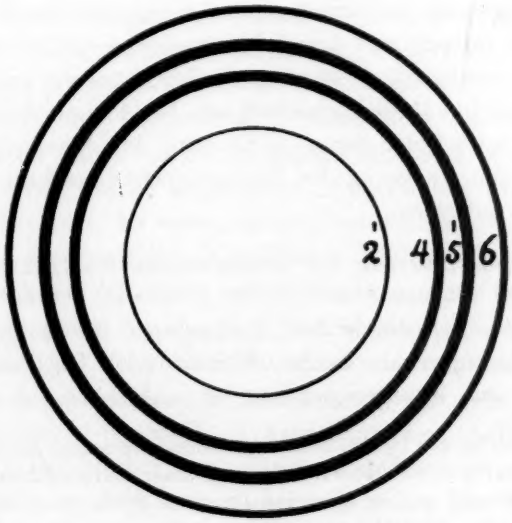

Fig. 11. Spektrum von partiell verkleisterter Weizenstärke $A+V$ $(5' > 4)$.
(Schematische Darstellung, Intensität der Linien durch Breite schematisiert.)
3-Ring schwach, daher im Schema fortgelassen.

urteilen, inwieweit sie in der Hauptsache noch aus Stärkepolysacchariden besteht[1]).

Beim trockenen Aufbewahren der Brotkruste — wobei dieselbe hart und knusprig bleibt — tritt keine Änderung des Röntgenspektrums auf; auch nicht, wenn die Kruste ein *V*-Spektrum aufweist. Es ist dann zu diesem Übergang nicht genügend Wasser vorhanden. An bei 60° bis 100° C ausgetrockneter oder mit Alkohol getrockneter Krume lässt sich leicht nachweisen, dass die Modifikation mit *V*-Spektrum sehr lange Zeit haltbar ist, wenn die Stärke in genügend trockener Form aufbewahrt wird. Auch für den Übergang des *V*- in das *B*-Spektrum ist die Anwesenheit einer ziemlich grossen Wassermenge notwendig.

Das „Altbackenwerden der Brotkruste" — wobei dieselbe weich und biegsam wird — beruht nicht auf der Bildung einer neuen Modifikation, sondern nur auf einer Wasseraufnahme der stark ausgetrockneten Kruste — welche nur eine sehr geringe Wasserdampfspannung besitzt — aus der Atmosphäre oder aus der Brotkrume (die Brotkrume hat fast die gleich grosse Wasserdampfspannung wie flüssiges Wasser). Das Weich- und Biegsamwerden ist nur die Folge der Wasseraufnahme, das Hart- und Krokantsein eine Folge der Wasserarmut[2]). Einen solchen Einfluss des Wassergehalts auf die Konsistenz findet man ganz allgemein bei quellbaren Körpern; so ist z. B. Gelatine ganz trocken so hart und knusprig, dass man sie im Mörser pulverisieren kann; während sie stark gequollen, äusserst weich und biegsam und kautschukähnlich elastisch ist. Wird diese Wasseraufnahme stark, so kann als Folge davon — als sekundäre Erscheinung — nach einiger Zeit eine Änderung des Röntgenspektrums im Sinne des Retrogradierens auftreten.

7. Zusammenfassung der beschriebenen Röntgenversuche und die aus denselben zu ziehenden Schlüsse.

Die Stärke hat durch den Backprozess ein anderes Röntgenspektrum bekommen als sie im Weizen- oder Roggenmehl besass. Auch dieses neue Röntgenspektrum ist wahrscheinlich ein Kristall-

[1]) Inwieweit bei der Dextrinierung das Röntgenspektrum der Stärke erhalten bleiben kann, wird in einer späteren Mitteilung dieser Reihe ausführlich untersucht werden. Bemerkt mag werden, dass, wenn man die Brotkruste trocken (statt lufttrocken) untersucht, das Röntgendiagramm einer getrockneten Stärke auftritt (siehe VI. Mitteilung). [2]) E. Lindet, C. r. **134**, 908. 1902. J. R. Katz, Z. Elektrochem. **19**, 202, 663. 1913. Untersuchungen usw., Haag 1917, II, S. 151 bis 157.

spektrum. Beim Altbackenwerden des Brotes bekommt die Stärke ein drittes Kristallspektrum, das nahezu übereinstimmt mit dem, welches sie vor dem Backen besass; aber es besteht ein kleiner, jedoch typischer Unterschied. Zu erwähnen ist noch, dass beim Altbackenwerden des Brotes im Laufe der Zeit die Intensität des dritten Spektrums auf Kosten des zweiten Spektrums zunimmt.

Diese Beobachtungen beweisen endgültig:

a) Dass die Micelle der Stärke einen anderen Gitterbau bei der Backveränderung der Stärke bekommen haben; während die Backveränderung — wie meine früheren Versuche lehren — mit dem Prozess der Verkleisterung wesentlich übereinstimmt, nämlich den ersten Grad der Verkleisterung bildet[1]).

b) Dass die Micelle der durch den Backprozess verwandelten Stärke beim Altbackenwerden wiederum eine andere Gitterstruktur bekommen, die nun der Gitterstruktur der Stärke im Mehl sehr ähnlich ist, aber dennoch in Kleinigkeiten von derselben verschieden ist.

c) Alle diese Spektra (*A*-, *B*- und besonders auch *V*-) bleiben unverändert, wenn man die Brotkrume durch Auswaschen mit 96 %igem Alkohol bei Zimmertemperatur trocknet. Beim frischen Brot muss diese Wasserentziehung schnell geschehen. Sobald der Wassergehalt nur klein genug geworden ist, wird das Retrogradieren so gehemmt, dass es — wenigstens wochenlang — nicht mehr bemerklich ist.

d) Es haben daher die native Stärke einerseits, die zum ersten Grade verkleisterte Stärke andererseits, Micelle mit prinzipiell verschiedenem Gitterbau. Es stehen daher diese beiden Substanzen, wenn ihre Micelle in beiden Fällen Kriställchen mit gewöhnlichem Gitter sind, prinzipiell im Verhältnis zueinander

entweder wie zwei verschiedene Modifikationen der gleichen Substanz, wie z. B. von rhombischem zu monoklinem Schwefel;

oder von zwei isomeren Modifikationen, wie z. B. von kristallinischem α-Glucosid zu kristallinischem β-Glucosid, oder mit verschiedener Lage der Sauerstoffbrücke oder von kristallinischer Ketoform zu kristallinischer Enolform;

---

[1]) Untersuchungen usw., Haag 1917, II, S. 109 bis 117 (siehe besonders auch die III. Mitteilung der jetzigen Reihe).

oder von einer Substanz zu ihrem Hydrat, z. B. von kristallisiertem Chloral zu kristallisiertem Chloralhydrat, oder von kristallisiertem Lacton zu kristallisierter Oxysäure[1]).

e) Ob der Unterschied der beiden Modifikationen ein chemischer oder ein rein physikalischer ist, lässt sich aus den bis jetzt vorliegenden Versuchen noch nicht schliessen; doch spricht, wie ich früher schon entwickelt habe und noch in weiteren Abhandlungen entwickeln werde, sehr vieles für eine chemische Differenz[2]). Freilich bleiben alle unter d) und e) gezogenen Schlüsse spekulativ, während die unter a), b) und c) gezogenen Schlüsse als gesichert gelten dürfen.

f) Noch unsicherer bleibt vorläufig, was der Unterschied zwischen *A*- und *B*-Spektrum bedeutet; weitere Versuche sind notwendig, bevor man sich darüber festlegen könnte; es sind so wenige geklärte Analogien bekannt, in denen zwei Substanzen in den meisten Interferenzringen keine Unterschiede aufweisen, in einigen wenigen Interferenzen aber kleine charakteristische Unterschiede besitzen, dass keine bestimmten Schlüsse gerechtfertigt erscheinen, bevor weiteres Tatsachenmaterial über diese interessanten Unterschiede zwischen den einzelnen Stärkediagrammen gesammelt sein wird[3]). Doch spricht auch hier vieles für die Annahme einer chemischen Differenz (ev. Isomerie).

Endlich möchte ich meinen Assistenten, den Herren L. M. Rientsma und Th. B. van Itallie sowie Fräulein L. Heyne, meinen Dank aussprechen für die Hilfe, die sie mir bei der Ausführung dieser Versuche und deren Vermessung und Deutung geleistet haben.

---

[1]) Eine andere Möglichkeit — die wir vorläufig nur erwähnen wollen — wäre, dass das *V*-Spektrum das Röntgendiagramm eines durch äussere Kräfte deformierten Kristallgitters wäre. [2]) Untersuchungen usw., Haag 1917, II, S. 143 und 146. [3]) Prinzipiell können wiederum entweder zwei verschiedene Modifikationen der Stärke vorliegen, oder das *A*-Spektrum kann das Spektrum eines deformierten Gitters bei einer Substanz sein, die bei normalem Gitter das *B*-Spektrum gibt. Es ist dann aber das Fehlen des 1-Ringes im *A*-Spektrum zu erklären, während derselbe im *B*-Spektrum so besonders intensiv ist. Auffällig ist aber, dass die Interferenzen des *A*-Spektrums breiter als diejenige des *B*-Spektrums sind.

Anhang.

Tabelle 1. Lage der intensivsten Interferenzen im *A*- und im *V*-Spektrum bei Weizenstärke. Alle Diameter der Interferenzkreise bei 40·0 mm Abstand zwischen Präparat und Platte.

A [1]).

Nummer des Ringes	Intensität	Diameter in mm	*d* in Å	Nummer des Ringes bei v. NÁRAY-SZABÓ
3	mst.	21·1	5·98	3 + 4
4	st.	25·5	5·05	5
5	schw.	28·9	4·45	6
6	st.	34·1	3·81	8

V [2]).

Nummer des Ringes	Intensität	Diameter in mm	*d* in Å	
2′	mst.	17·5	7·17	
5′	st.	28·9	4·45	
8′	mst.	50·0	2·79	

Die Genauigkeit mag 0·5 mm betragen.

Der im *B*-Spektrum beim Retrogradieren auftretende 1-Ring hat bei Weizenstärke den Diameter 7·9 mm (bei 40 mm); $d = 15{\cdot}9$ Å.

Die Mitte der Diameter von 6a und 6b im *B*-Spektrum liegt ungefähr an der gleichen Stelle wie der ungespaltene 6-Ring im *A*-Diagramm; für 6a und 6b wurde gefunden $r_{40} = 32{\cdot}8$ bzw. 36·7 mm, $d = 4{\cdot}04$ bzw. 3·69 Å [3]).

Bei der Numerierung der Ringe habe ich das Prinzip befolgt, solche Ringe, welche zuweilen einfach auftreten, zuweilen gespalten zu zwei oder mehr Ringen, mit einer Nummer zu benennen; und falls sie gespalten sind, der Nummer einen Index beizufügen (z. B. 6a und 6b). Da es sich bei der Parallelorientierung der Kriställchen konstant herausgestellt hat, dass Ringe, die man für einfach hielt, aus mehreren übereinaoder fallenden Interferenzen bestanden, bekommt man in dieser Weise meiner Ansicht nach die beste Numerierung (die übrigens bloss eine vorläufige ist, bis Faserdiagramme vorliegen).

---

[1]) Diese Zahlen stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit denen von v. NÁRAY-SZABÓ überein. [2]) Etwas unsicher bleibt vorläufig die Frage, ob die von J. R. KATZ in WALTON, Starches, S. 75 beschriebene, innerhalb und ausserhalb des 5-Ringes liegenden scharfen Schwärzungsgrenzen zum *V*-Diagramm gehören, oder schon auf einem Anfang des Retrogradierens beruhen. Sie sind jedenfalls bei frischem Brot sehr schwach und stimmen annähernd mit dem 4- und 6-Ring der nicht verkleisterten Stärke überein. Der 1′-Ring hatte — wo er zu vermessen war — einen Diameter von etwa 10·5 mm, einen *d*-Wert von etwa 12·0 Å. [3]) Bei mit nur 40% zugefügtem Wasser erhitzten und dann retrogradierten Weizenstärke war die Spaltung der 6-Ringe undeutlich; dieser Punkt wird näher untersucht.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

II. Die Stärke-Modifikation mit *V*-Spektrum (Verkleisterungsspektrum) ist bei höherer Temperatur die Gleichgewichtsform, bei niedriger Temperatur ist es die Modifikation mit *B*-Spektrum (Retrogradationsspektrum).

Von

J. R. Katz und L. M. Rientsma.

(Eingegangen am 23. 6. 30.)

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

Zwischen der Modifikation mit *V*-Spektrum (α-Stärke) und der Modifikation mit Retrogradationsspektrum (β_B-Stärke) besteht ein physiko-chemisches Gleichgewicht. Die Röntgenspektrographie lehrt, dass es ein heterogenes Gleichgewicht ist. Bei höherer Temperatur ist die α-Stärke die Gleichgewichtsform, bei niedriger Temperatur ist die β_B-Stärke die Gleichgewichtsform. Der Einfluss des Wassergehalts auf diese Gleichgewichte ist noch näher zu studieren.

I. Über die Änderungen im Quellungsvermögen und in der Menge löslicher Amylose beim Übergang in den ersten Grad der Verkleisterung und beim Retrogradieren in demselben.

Nachdem in der ersten Abhandlung dieser Reihe beschrieben worden ist, dass beim Übergang der Stärke in den ersten Grad der Verkleisterung und beim Retrogradieren in diesem Zustande das Röntgenspektrum sich in charakteristischer Weise ändert (Übergang eines *A*-Spektrums in ein *V*-Spektrum und eines *V*-Spektrums in ein *B*-Spektrum), stellt sich naturgemäss die Frage: welcher Zusammenhang besteht zwischen diesen und denjenigen physiko-chemischen Änderungen, welche der erstgenannte von uns in den Jahren 1912 bis 1917 als charakteristisch für diese Übergänge studiert hat?

Die Ergebnisse der damaligen Untersuchungen lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen[2]):

---

[1]) Siehe Abhandlung I, J. R. Katz, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 37. 1930. Vom erstgenannten von uns vorgetragen auf der Tagung der Chemiedozenten Nordwestdeutschlands zu Kiel am 20. Oktober 1929. [2]) Siehe J. R. Katz, Z. physiol. Ch. **95**, 104, 136, 147. 1915 und **96**, 288, 314. 1916; siehe auch schon Chem. Weekbl. **1912**, 531, 1023 und Z. Elektrochem. **19**, 202, 663. 1913. Ausführlich: Untersuchungen über das Altbackenwerden des Brotes und die Möglichkeit, diese Veränderung hintanzuhalten, Haag, 1917, II. Teil.

a) Beim Übergang des Teiges in Brotkrume nimmt das Quellungsvermögen der Weizen- bzw. Roggenstärke bedeutend zu; und zwar nähert sich der Wert desselben bei andauernder Erhitzung einem Grenzwert.

b) Der Gehalt an wasserlöslichen aber alkoholunlöslichen Polysacchariden (wasserlösliche Amylose) nimmt dabei zu; auch diese Grösse nähert sich bei andauernder Erhitzung einem Grenzwert.

c) Die gleichen Änderungen lassen sich auch ausserhalb des Brotes feststellen, wenn man Weizenstärke mit mässig grossen Mengen gleichmässig verteilten Wassers (etwa 40 bis 50%) in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt; auch hier erweisen die genannten Änderungen sich als Grenzprozess[1]). Es wurde damals vorgeschlagen, dieselben als die Backveränderung der Stärke zu bezeichnen. Diese Backveränderung ist als erster Grad der Verkleisterung zu betrachten (wobei der Übergang der Stärke in gewöhnlichen Stärkekleister als zweiter Grad der Verkleisterung bezeichnet wird[2])).

d) Beim Altbackenwerden der zum ersten Grade verkleisterten Weizenstärke treten die umgekehrten Änderungen auf wie bei der Backveränderung: das Quellungsvermögen nimmt ab und die Menge wasserlöslicher Amylose nimmt ab. Bei gegebener Temperatur erreichen beide Zahlen als Funktion der Zeit einen Grenzwert. Dieser Grenzwert liegt bei Zimmertemperatur und bei 0° C immer noch erheblich höher als bei der nicht erhitzten Stärke; d. h. die Stärke kehrt bloss ein Stück, aber nicht ganz zu dem nicht erhitzten Zustande zurück. Die Ursache dieser Unumkehrbarkeit der Erscheinung wurde damals nicht genügend geklärt.

e) Die Bestimmung des Quellungsvermögens geschah als Bestimmung des Dekantatvolums (cm^3 pro 10 g Brotkrume). (Ausführung der Methode siehe im Anhang dieser Abhandlung.)

f) Die Menge löslicher Amylose wurde gewichtsanalytisch bestimmt als Menge wasserlöslicher, alkoholunlöslicher Polysaccharide in dem nach einem Standardverfahren hergestellten wässerigen Extrakt der Brotkrume. (Ausführung der Methode siehe im Anhang dieser Abhandlung.)

---

[1]) Z. physiol. Ch. **95**, 138. 1915. [2]) J. R. Katz, Zitt. versl. Kon. Akad. v. Wetensch. in Amsterdam **23**, 1150. 1915. Untersuchungen usw. Haag 1917, II. Teil, Kapitel XV bis XIX (S. 109 bis 148). Siehe weiter Abhandlung III, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 67. 1930.

g) Das Altbackenwerden erweist sich daher — nach den beiden oben genannten physiko-chemischen Änderungen beurteilt — als ein echtes Retrogradieren, d. h. als eine Rückkehr des Systems nach der Richtung der unverkleisterten Stärke.

f) Das Altbackenwerden wurde 1912 bis 1917 von J. R. Katz erklärt als ein Übergang der in der frischen Brotkrume bestehenden α-Stärkemodifikation in eine andere, im altbackenen Brot bestehende β-Stärkemodifikation.

g) Zwischen α- und β-Stärke besteht ein physiko-chemisches Gleichgewicht[1]). Bei hoher Temperatur (60° C und höher) ist die α-Stärke die Gleichgewichtsform, bei Zimmertemperatur und darunter die β-Stärke. Aufwärmen von altbackenem Brot — unter Vermeiden von Wasserverlust — lässt daher die β-Stärke wiederum in die α-Form übergehen; während bei 60° C und höher die α-Modifikation unbegrenzt lange Zeit bestehen bleibt.

h) Der Übergang von α- in β-Stärke wurde damals mit dem Übergang zwischen rhombischem und monoklinem Schwefel verglichen oder mit dem Gleichgewicht zwischen NO_2 und N_2O_4. Freilich besteht zwischen diesen beiden Beispielen ein prinzipieller Unterschied: im ersten Fall liegt ein heterogenes, im zweiten Fall ein homogenes Gleichgewicht vor; die Frage, ob zwischen α- und β-Stärke ein heterogenes oder ein homogenes Gleichgewicht besteht, liess sich mit den damaligen Untersuchungsmethoden nicht sicher entscheiden. Für ein homogenes Gleichgewicht schien damals der Umstand zu sprechen, dass die Kurve, nach der das Verhältnis $\alpha : \beta$ von der Temperatur abhängt (nach dem Quellungsvermögen und der Menge löslicher Amylose beurteilt), eine kontinuierliche Kurve mit ziemlich engem Temperaturintervall (zwischen 50° und 25° C) ist.

2. Röntgenveränderungen und früher beschriebene Veränderungen.

Die in der ersten Abhandlung dieser Reihe beschriebenen Röntgenversuche bilden nun eine komplette Parallele zu diesen älteren Versuchen und eine völlige Bestätigung der damaligen Theorie. Denn es treten beim Verbacken der Stärke und beim Retrogradieren Änderungen im Röntgenspektrum der Weizen- und Roggenstärke auf, welche uns zu dem Schluss führen mussten, dass bei der Backveränderung eine Modifikation der

[1]) Schon veröffentlicht in Chem. Weekbl. **1912**, 531 und 1023. Auch die Namen α- und β-Stärke wurden schon in dieser Publikation vorgeschlagen.

Stärke in eine andere Modifikation übergeht (beide kristallinisch); letztgenannte, welche das *V*-Sepktrum gibt, entspricht der α-Stärke der damaligen Publikationen. Da jede dieser beiden Formen ein verschiedenes Röntgenspektrum gibt, liegen zwei verschiedene Phasen vor und muss das Gleichgewicht zwischen α- und β-Stärke als ein heterogenes Gleichgewicht aufgefasst werden. Die beiden Formen der β-Stärke, welche bzw. das *A*- und das *B*-Spektrum geben, wollen wir jetzt β_A und β_B benennen (wobei es vorläufig offen bleibt, ob β_A und β_B — wie wahrscheinlich — verschiedene Phasen sind).

Auch die damals unverständliche Tatsache, dass Quellungsvermögen und Menge löslicher Amylose immer nur halbwegs zu den Werten der nicht verbackenen Stärke zurückkehren, findet ihre vollständige Parallele in den Röntgenversuchen: es tritt zwar ein *B*-Spektrum auf unter Schwächung des *V*-Spektrums, aber auch das *V*-Spektrum bleibt bestehen (5′ ungefähr ebenso intensiv wie 4). Es geht daher nur etwa die Hälfte der Kriställchen der α-Stärke in solche von β-Stärke über.

Beim Gleichgewicht zwischen α- und β-Stärke ist nun — obwohl ein heterogenes Gleichgewicht vorliegt — die Menge α-Stärke, welche sich in die β-Modifikation umsetzt, Funktion der Temperatur. Überdies ist die Menge α-Stärke, welche sich bei Gleichgewicht in die β-Form umgesetzt hat, Funktion des Wassergehaltes, und ist die zum völligen Frischhalten des Brotes notwendige hohe Temperatur vom Wassergehalt abhängig. Es wird in einer der folgenden Abhandlungen dieser Reihe eine ausführliche Analyse dieser merkwürdigen Gleichgewichtserscheinungen gegeben werden[1]).

3. Röntgenversuche über das Gleichgewicht zwischen α- und β-Stärke.

Bei Temperaturen von 60° C und höher bleibt — wie wir gesehen haben — das Altbackenwerden der Brotkrume unbeschränkt lange Zeit aus. Man muss bei solchen Versuchen die Wirkung von Bakterien, besonders sporenhaltiger, vermeiden und peinlich darauf achten, dass nicht Wasser aus der Brotkrume verdampft und sich an anderen Stellen niederschlägt. Sonst können sekundäre Komplikationen auftreten. Sichere Resultate bekommt man, wenn man ganze Brote — z. B. in dünnem Aluminiumblech verpackt — bei der angegebenen Temperatur hält. Beim Aufbewahren kleiner Stückchen Krume in einer Flasche oder in einem Glasröhrchen treten Störungen

[1]) Untersuchungen usw. Haag 1917, II. Teil, S. 53 bis 100 geben eine ausführliche Übersicht der damaligen Untersuchungen über frischhaltende Einflüsse.

leicht ein und kann durch sekundäre Komplikationen eine etwas höhere Temperatur notwendig sein[1]); diese Versuchsmethodik ist aber anwendbar, wenn man das Brot in den Glasröhrchen eng anstampft[1]).

Für das Volumen der Dekantate wurde in den folgenden drei Versuchsreihen gefunden[2]):

	1. Versuchsreihe	2. Versuchsreihe	3. Versuchsreihe
Frisch (1 Stunde alt)	50, 51 } **50½**	52½, 51½ } **52**	52, 53 } **52½**
Altbacken (24 Stunden alt) bei 17° C	38, 37 } **37½**	38, 38½ } **38½**	36½, 36½ } **36½**
24 Stunden bei 70° C aufbewahrt	50½, 49½ } **50**	49½ **49½**	51, 51½ } **51½**[3])

Bei den gleichen Versuchen wurde für die Menge löslicher Amylose gefunden:

	1. Versuchsreihe	2. Versuchsreihe	3. Versuchsreihe
Frisch (1 Stunde alt)	3·41, 3·51 } **3·46%**	4·25, 4·31 } **4·28%**	3·97, 3·99 } **3·98%**
Altbacken (24 Stunden alt) 17° C	2·23, 2·25 } **2·24%**	3·27, 3·24 } **3·26%**	3·05, 3·12 } **3·09%**
			bei 60° C[3])
24 Stunden bei 70° C aufbewahrt	3·42, 3·49 } **3·46%**	**4·29%**	3·79, 3·95 } **3·87%**

Bei 60° C bleibt das Brot (etwas verschieden bei den einzelnen Versuchen) ganz oder fast ganz frisch.

Die Ergebnisse der röntgenspektrographischen Untersuchung stimmen nun mit denen der früheren, soeben referierten Forschungen völlig überein: bei 60° C aufbewahrtes Brot hat nach 48 bis 72 Stunden noch ein reines bis fast reines *V*-Spektrum, während bei 17° C aufbewahrtes Brot ein ungefähr gleich intensives *B*- und *V*-Spektrum hat (4 = 5′).

Bei 17° C 2 Tage lang aufbewahrtes und dann durch Aufwärmen wiederum frisch gemachtes Brot hat wiederum ein *V*-Spektrum bekommen. Es liegt daher ein wirkliches Gleichgewicht vor in bezug auf die Temperatur[4]).

[1]) Untersuchungen usw. II. Teil, S. 56. [2]) Untersuchungen usw. II. Teil, S. 53 bis 66. [3]) Bei 60° C. [4]) In wie weit auch in bezug auf den Wassergehalt ein echtes Gleichgewicht vorliegt, wird in der ausführlichen Mitteilung über diese Gleichgewichte untersucht.

Es besteht daher auch nach den Röntgenversuchen ein Gleichgewicht zwischen der α- und der β_B-Stärke. Bei 60° C und höher ist die α-Stärke die Gleichgewichtsform, bei 25° C und darunter die β_B-Stärke. Daher findet — der Regel von LE CHATELIER entsprechend — die Umsetzung der α- in die β_B-Stärke unter Wärmeentwicklung statt.

Besonders zu unterstreichen ist, dass bei dem Frischhalten durch Wärme keine Dissoziation zwischen dem Röntgenspektrum, der Grösse des Quellungsvermögens und der Menge löslicher Amylose auftritt.

Dass die α-Modifikation bei 60° C tagelang unverändert oder nahezu unverändert ihr Röntgenspektrum behält, ist sehr schwer anders zu erklären als durch Annahme zweier verschiedener Phasen, die im Gleichgewicht mit einander stehen. Es wird schwierig sein, dafür eine andere Erklärung zu finden.

Die Annahme z. B., das *V*-Spektrum wäre bloss die Folge eines unregelmässig gewordenen Kristallgitters (Röntgenasterismus), wird von der Tatsache, dass höhere Temperatur eben diese Unordnung im Gitter unterhalten würden, weitgehend widerlegt. Nur durch die Hilfshypothese, dass diese Unregelmässigkeit des Gitters Folge der Umsetzung in eine andere Modifikation ist, würden auch dann die Tatsachen verständlich werden.

Anhang.

1. Die Bestimmung des Quellungsvermögens der Brotkrume als Dekantatvolum (Kubikzentimeter Dekantat pro 10 g Brotkrume).[1])

Wie überall bei der Bestimmung des Quellungsvermögens pulverförmiger Substanzen ist es auch hier nicht möglich, das Quellungsvermögen (d. h. den Wassergehalt im Quellungsmaximum) exakt zu bestimmen. Denn man besitzt keine Methode, das kapillar in feinen Spalten oder zwischen den einzelnen Körnern gebundene Wasser vom Quellungswasser zu trennen. Beim Einzelkorn kann man die Zunahme der Dimensionen mikroskopisch bestimmen. Beim Brot kann man nur das Dekantatvolum bestimmen — nach mechanischer Verkleinerung in genau reproduzierbarer Weise. Dieses Dekantatvolum wird um so grösser sein, je grösser die einzelnen gequollenen Körner. Ob aber Quellungsvermögen und Dekantatvolum strikt proportional sind, wissen wir nicht. Als Zahl für das Quellungsvermögen wird also das Volum des Dekantats in Kubikzentimeter bei Anwendung von 10 g Brotkrume angegeben.

10 g Krume werden in destilliertem Wasser aufgeweicht und mit Wasser durch ein feines Seidensieb (80 bis 100 Löcher auf die Strecke eines Zentimeters) gerieben.

[1]) Untersuchungen usw. Haag 1917, II. Teil, S. 19.

Es wurde dann mit Wasser bis zu 250 cm³ angefüllt, 3 Tropfen Toluol zugefügt, gut durchgeschüttelt, in einem Masszylinder von 250 cm³ (Normalgerät) bei niedriger Temperatur (12° bis 15° C) dekantiert. Nach 24 Stunden wird das Volum des Bodensatzes abgelesen (vorsichtiges Klopfen einige Stunden vorher, um die Grenzfläche Dekantat—Wasser horizontal zu bekommen). Dann werden einige Tropfen Toluol zugefügt, umgeschüttelt und nach weiteren 24 Stunden nochmals abgelesen. Die Mitte der beiden gut übereinstimmenden Zahlen wird als Dekantatvolum genommen.

Diese Methode mag dem Physikochemiker naiv erscheinen; sie ist aber eine vorzügliche Methode, da sie genau reproduzierbare Zahlen für das Quellungsvermögen gibt, besser als irgendeine andere die ich kenne. Wie bei allen Messungen an Brot ist auch hier das erst notwendige, reproduzierbare Zahlen zu bekommen. Die Mittelwerte sind auf 1 bis 2 cm³ genau zu reproduzieren. Man soll bei vergleichenden Versuchen genau in derselben Weise arbeiten.

2. Die Bestimmung der Menge löslicher Amylose in der Brotkrume (als Gewichtsprozente der Brotkrume)[1]).

10 g Brotkrume werden in destilliertem Wasser aufgeweicht und durch ein feines Metallsieb (aus geflochtenen Metalldrähten bestehend) gerieben. Diese Mischung wird auf ein Gesamtvolumen von 250 cm³ gebracht, etwas Toluol zugefügt und 24 Stunden lang auf der Schüttelmaschine intensiv geschüttelt. Die Mischung wird dann auf ein Filter gebracht und das Filtrat so oft zurückgegossen, bis es ganz klar durchläuft. Dann werden 25 cm³ dieses Filtrats auf dem Wasserbad zu einem Volum von 5 cm³ (nicht bis zur Trockene) eingedampft und dann 100 cm³ 96%iger Alkohol zugefügt. Man lässt bis zum nächsten Morgen stehen, um die Niederschlagbildung vollkommen zu machen, sammelt den Niederschlag auf ein getrocknetes und gewogenes Papierfilter, wäscht mit 96%igem Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und wägt. Im Filter wird dann der geringe Eiweissgehalt (0·2% des Gewichts der Brotkrume) durch Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL ermittelt und dieses Gewicht vom Bruttogehalt an alkoholunlöslichen Polysacchariden abgezogen.

Auch diese Methode erfordert, dass man bei vergleichenden Versuchen genau in derselben Weise arbeitet.

---

[1]) Untersuchungen usw. Haag 1917, II. Teil, S. 23.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

III. Erster und zweiter Grad der Verkleisterung.

Von

J. R. Katz und L. M. Rientsma.

(Teilweise nach Versuchen von Th. B. van Itallie.)

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 8. 30.)

Es lassen sich zwei Grade der Verkleisterung unterscheiden, welche die gleichen Änderungen im Röntgenspektrum bei der Verkleisterung und beim Retrogradieren aufweisen. Der erste Grad der Verkleisterung wird als Endzustand gefunden, wenn Weizenstärke mit viel Wasser auf eine Temperatur von 60° bis 62½° C, oder mit wenig Wasser auf 100° C erhitzt wird; ihr entspricht die Backveränderung der Weizenstärke. Der zweite Grad der Verkleisterung (Kleisterbildung) tritt auf beim Erhitzen mit viel Wasser auf 90° bis 100° C. Im ersten Grad der Verkleisterung sind die Körner gequollen, im zweiten Grad haben sie sich in Blasen umgewandelt, welche mit wässeriger Stärkelösung gefüllt sind. Da das Röntgenspektrum sich nicht weiter ändert, muss der Übergang aus dem ersten in den zweiten Grad der Verkleisterung auf anderen Prozessen beruhen als auf dem Übergang von β- in α-Stärke, in erster Linie wohl auf der progressiven Zerstörung oder Umänderung einer verborgenen Struktur des Stärkekorns.

1. Unterscheidung der zwei Grade der Verkleisterung.

Im Jahre 1917 hat der erstgenannte von uns eine Unterscheidung von zwei Graden der Verkleisterung vorgeschlagen[2]). Der erste Grad tritt — als Endzustand — auf, wenn man Weizenstärke mit einer beschränkten Menge Wasser (50 bis 100%, wie im Brot) bei 100° C erhitzt; ihr entspricht die Backveränderung der Stärke. Sie tritt auch — gleichfalls als Endzustand — auf, wenn man Weizenstärke mit viel Wasser (z. B. 20fache Menge) auf eine geeignete, weniger hohe Temperatur (z. B. 62½° C) erhitzt. Der zweite Grad der Verkleisterung wird gefunden, wenn man Weizenstärke mit viel Wasser (z. B. 20fache Menge) auf 90° bis 100° C erhitzt.

[1]) Frühere Abhandlungen dieser Reihe: I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 37. 1930; II. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 60. 1930. [2]) J. R. Katz, Untersuchungen über das Altbackenwerden des Brotes und die Mittel, um diese Veränderung zu verhindern. Haag 1917, II. Teil, S. 108 und 125.

Im ersten Grade der Verkleisterung sind zwar Dekantatvolum und Menge löslicher Amylose bedeutend grösser als im nicht verkleisterten Zustand, aber doch noch erheblich kleiner als im zweiten Grad der Verkleisterung. Als Zahlen wurden bei der damals von uns untersuchten Weizenstärke gefunden (für 5 g lufttrockene Stärke)[1]:

	Dekantatvolum in cm^3	Menge löslicher Amylose in Proz.
Nicht verkleistert	8	0·7
Mit 45% Wasser 60 Min. auf 100° C erhitzt	22	2·9
Mit 2000% Wasser 60 Min. auf 62½° C erhitzt	28½	3·9
Mit 2000% Wasser 60 Min. auf 90° C erhitzt[2]	144	8·1

Der stärkeren Aufblähung des Stärkekorns entsprechend ist das Dekantat im zweiten Grade der Verkleisterung halb durchsichtig (wie Weizenkleister), im ersten Grade der Verkleisterung weiss und undurchsichtig.

Lässt man die verkleisterte Stärke retrogradieren, so tritt — nach den Autoren — ein neuer Unterschied auf. Einerseits wird retrogradierter Weizenkleister nur teilweise von Diastase (Malzextrakt) gelöst; der ungelöste Teil (sogenannte Amylocellulose) ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in verdünnter Natronlauge; diese in Wasser unlösliche Substanz färbt sich mit Jod nicht mehr blau, aber die Lösung derselben in Natronlauge tut es (nach dem Neutralisieren) wiederum[3]. Anderseits zeigt das Altbackenwerden des Brotes, wie E. Roux[4]) im Jahre 1904 publiziert hat, trotz einer gewissen Analogie mit diesem Retrogradieren des Stärkekleisters, so grosse Abweichungen davon, dass Roux zu der Schlussfolgerung kommt, dass die Änderungen in der Stärke beim Altbackenwerden nicht einfach als ein Retrogradieren im Sinne von Maquenne aufgefasst werden dürfen. Er konnte nämlich quantitativ im altbackenen Brot keine Zunahme der

[1]) Untersuchungen usw. Haag 1917, II. Teil, S. 101 bis 133. [2]) Wegen der im Abschn. 3 dieser Abhandlung zu beschreibenden Änderungen in der Form des Stärkekorns geschieht die Bestimmung des Dekantatvolumens und der Menge lösliche Amylose im ersten Grad der Verkleisterung nicht unter den gleichen Umständen als im zweiten Grad. Da eben diese Bestimmungsmethoden unter streng vergleichbaren Umständen ausgeführt werden müssen (sollen sie vergleichbare Zahlen geben), lässt sich aus obigen Zahlen nicht schliessen, dass im zweiten Grad der Verkleisterung mehr β- in α-Stärke übergeht als im ersten Grad. [3]) L. Maquenne, C. r. **137**, 98, 1266. 1904. **138**, 49, 213, 357. 1905. **140**, 1303. 1905. Zusammenfassend Bl. Soc. chim. France (3) **33**, 723. 1905. usw. [4]) E. Roux, C. r. **138**, 1356. 1904.

Menge der in Malzextrakt unlöslichen Stärkesubstanzen nachweisen, nur qualitativ, aber in Mengen zu klein, um sich bei der quantitativen Bestimmung zu äussern. Wenn man — wie MAQUENNE und ROUX es tun — das Unlöslichwerden in Malzextrakt als das hauptsächlich Charakteristische des Retrogradierens betrachtet, liegt hier ein wesentlicher Unterschied vor. Es fragt sich aber, ob das Charakteristische des Retrogradierens in dieser Art richtig gefasst wird.

J. R. KATZ hat das bezweifelt und im Jahre 1917 gezeigt[1]), dass dieser Unterscheid nicht so prinzipieller Natur ist, wie E. ROUX geglaubt hat, und dass der Unterschied davon herrührt, dass das Retrogradieren beim Kleister im zweiten, beim Altbackenwerden des Brotes im ersten Grade der Verkleisterung der Weizenstärke stattfindet. Denn als Konsequenz seiner Untersuchungen über Altbackenwerden hat KATZ die Menge löslicher Amylose und die Grösse des Dekantatvolums als die charakteristischen Änderungen beim Retrogradieren aufgefasst[1]) und gezeigt, dass beim Retrogradieren des Stärkekleisters diese charakteristischen Grössen sich prinzipiell in der gleichen Weise ändern als beim Altbackenwerden des Brotes, nur quantitativ verschieden. Deswegen hat er die Backveränderung und die Kleisterbildung als zwei Grade des gleichen Komplexes von Prozessen aufgefasst.

Er wies folgende Tatsachen nach, die mit dieser Auffassung in guter Übereinstimmung standen. Z. B. fand er, dass beim Retrogradieren des Weizenkleisters ein starker Rückgang in der Menge löslicher Amylose nachweisbar ist, dagegen kein sicherer Rückgang in dem Dekantatvolum[2]) (freilich wird die Methode des Dekantierens im zweiten Grade der Verkleisterung ungenau), dass aber bei den dazwischen liegenden Verkleisterungsgraden der lückenlose graduelle Übergang zwischen beiden gefunden wird. Der Rückgang in der Menge löslicher Amylose ist gleichfalls um so grösser, je stärker die Weizenstärke verkleistert worden ist; es besteht auch in dieser Hinsicht ein kontinuierlicher Übergang zwischen dem ersten und dem zweiten Grad der Verkleisterung[3]).

Ein solcher kontinuierlicher Übergang wurde nun auch gefunden in den Werten des Dekantatvolums und der Menge löslicher Amylose bei frisch verkleisterter Weizenstärke. Je mehr Wasser für die Verkleisterung vorhanden, oder je höher die Temperatur bei der mit Wasser erhitzt worden ist, um so grösser fallen — im Übergangs-

[1]) Untersuchungen usw. Haag 1917, II. Teil, S. 121—127. [2]) Vgl. aber die Synäresis des Kleisters beim Altwerden. [3]) Loc. cit., S. 123, 125.

gebiet zwischen erstem und zweitem Grade der Verkleisterung — die beiden Zahlen aus[1]). Endlich nimmt beim Altbackenwerden die Geschwindigkeit, mit der ein Malzextrakt die Stärke in Lösung bringt, merklich ab, so dass auch in dieser Hinsicht kein prinzipieller, sondern ein gradueller Unterschied besteht[2]).

Es wurde der Schluss gezogen, dass die Veränderungen der Stärke im ersten und zweiten Grade der Verkleisterung insoweit die gleichen sind, als in beiden Fällen β-Stärke in α-Stärke übergeht. Nur sind einige andere Faktoren über diese Grundveränderung gelagert, welche die von Roux beschriebenen Unterschiede und anderseits die auffälligen Änderungen in der Form des Stärkekorns (siehe Abschnitt 3 dieser Abhandlung) bedingen[3])[4]). Diese Auffassung der Verkleisterung — wie überhaupt die Annahme, dass bei Verkleistern und Retrogradieren zwei Modifikationen der Stärke ineinander übergehen —, wurde damals wenig gewürdigt[5]). Wir können jetzt mittels Röntgenspektrographie ihre Richtigkeit neu begründen.

2. Die Änderungen im Röntgenspektrum der Weizenstärke beim Übergang in den zweiten Grad der Verkleisterung und beim Retrogradieren in demselben.

Auch im zweiten Stadium der Verkleisterung weist Weizenstärke ein typisches *V*-Spektrum auf; das *A*-Spektrum ist verschwunden[6]). Das Spektrum ist oft sehr scharf (ähnlich wie im Brot), kann aber auch viel unschärfer ausfallen — abhängig von Kleinigkeiten, die wir noch nicht beherrschen. Um das genannte Röntgenspektrum zu bekommen, muss man freilich den Stärkekleister mit Alkohol entwässern; denn sonst bekommt man fast nur das amorphe Spektrum des Wassers. (Die gleiche Entwässerung mit

[1]) Loc. cit., S. 112, 132. [2]) Loc. cit., S. 184. [3]) Loc. cit., S. 116. Übrigens ist es eine wohlbekannte Tatsache, dass die Menge Amylocellulose (in Malz unlösliche Substanz) beim gleichen Kleister um so kleiner ist, je aktiver der Malzextrakt ist; bei sehr aktivem Malzextrakt kann alles in Lösung gehen. Es ist daher auch bei einem bestimmten Stärkekleister die Menge Amylocellulose nicht eine eindeutig bestimmte Grösse. [4]) Auch blieb es möglich, dass die Grundveränderung sich in verschiedenem Grade vollzieht. Das schien damals sogar wahrscheinlich, kann aber — da die Methoden im ersten und im zweiten Grade der Verkleisterung nicht unter vergleichbaren Umständen angewandt werden — auf Grund dieser Messungen nicht entschieden werden. Man hatte damals keine bessere Methode zur Entscheidung. [5]) Siehe z. B. die abfällige Kritik Wo. Ostwalds, Koll. Z. **25**, 36. 1919. [6]) Bis eventuell auf die schwachen Interferenzlinien 4′ und 6′.

Wasser ist notwendig bei vielen anderen stark gequollenen, hochmolekularen Substanzen.) Im ersten Grade der Verkleisterung — beim Brot, dessen Porosität die Entwässerung sehr erleichtert — haben wir, wie früher erwähnt, feststellen können, dass dadurch das Röntgenspektrum sich nicht ändert, falls nur die Entwässerung schnell und gleichmässig genug geschieht. Beim Stärkekleister ist es viel schwieriger, diese gleichmässige und schnelle Entwässerung durchzuführen wegen der Tendenz der Substanz, Klumpen zu bilden, in deren Innerem

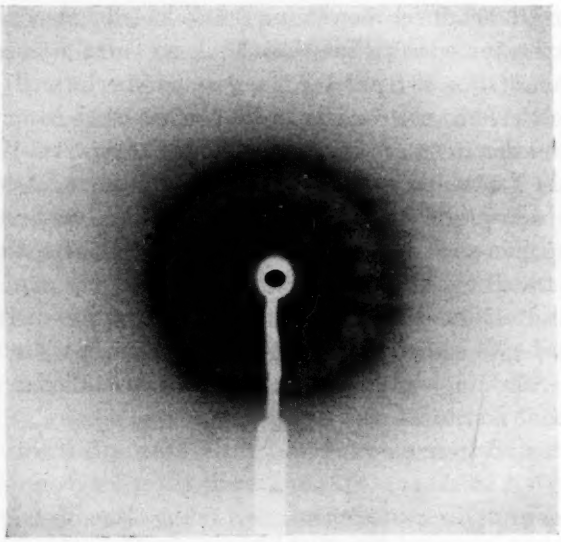

Fig. 1. Röntgenspektrum von Weizenstärke im zweiten Grade der Verkleisterung durch Hitze (1′-Ring sichtbar). *V*-Spektrum.
(Die Ringe waren im Röntgennegativ schärfer als in der Reproduktion.)

genug Wasser übrig bleibt, um ein Retrogradieren zu ermöglichen. Es erfordert viel Übung und stete Wachsamkeit, diesen Fehler regelmässig zu vermeiden. Dann aber gibt die Methode eindeutige und sichere Resultate. Fig. 1 bringt eine Abbildung[1]) des *V*-Spektrums (scharf) im zweiten Grade der Verkleisterung bei Weizenstärke (nach Entwässerung mit Alkohol). Wie schon beim Brot besprochen, ist dieses Spektrum in den glücklich ausgefallenen Mustern ein recht

[1]) Für die Abbildung eines unscharfen Diagramms dieser Art siehe IV. Abh. dieser Reihe, Fig. 2 (Z. physikal. Ch. (A), im Druck). In der zitierten Abbildung ist der 1′-Ring gut sichtbar.

scharfes, und ist es sehr wahrscheinlich ein Kristallspektrum. Die Anwesenheit dreier scharfer linienförmiger Interferenzen (1′, 2′, 5′) in einem aus wenigstens vier Interferenzen bestehenden Diagramm ist in dieser Hinsicht so gut wie entscheidend. Die unscharfen Formen könnten — wenn man nicht ihre prinzipielle Übereinstimmung mit den scharfen Formen und die Zwischenstufen kennen würde — leicht für ein amorphes Spektrum gehalten werden. Das ist auch geschehen, und hat zu der verwirrenden Angabe in der Literatur geführt, Stärke werde bei der Verkleisterung amorph.

Lässt man den frisch bereiteten Stärkekleister steril altern — bei Zimmertemperatur oder im Eisschrank —, so tritt unter Intensitätsabnahme des V-Spektrums ein typisches B-Spektrum auf, freilich viel langsamer als im Brot. Nachweislich hemmt die grosse Menge Wasser das Retrogradieren. Bei 2° bis 3° C ist bei Weizenstärke nach 8 bis 14 Tagen der 4-Ring des B-Spektrums ungefähr gleich intensiv geworden wie der 5′-Ring des V-Spektrums — während das beim Weizenbrot schon nach 24 Stunden der Fall ist[1]). Das Spektrum stimmt jetzt Ring für Ring in beiden Fällen überein; nur sind die beiden 6-Ringe des Retrogradationsspektrums beim retrogradierten Kleister immer scharf gezeichnet. Auch nach 7 Wochen ist die Umsetzung der α- in β_B-Stärke noch nicht vollendet; die Kriställchen sind immer noch zum Teil Kriställchen von α-Stärke!

Wir sehen daher, dass prinzipiell das gleiche Röntgenspektrum besteht im ersten und im zweiten Grade der Verkleisterung, dass also prinzipiell der gleiche Übergang der β_A- in die α-Modifikation bei der Verkleisterung, der α- in die β_B-Modifikation beim Retrogradieren stattfindet.

Die Röntgenversuche lehren aber — über die früheren Versuche hinausgehend —, dass schon im ersten Grade der Verkleisterung die Umsetzung der β_A- in die α-Stärke vollendet ist.

Alles dies bezieht sich auf Weizenstärke und auf Roggenstärke. Wir werden in der zweitfolgenden Abhandlung sehen[2]), dass es andere Stärkearten gibt, die schon im nativen Zustande ein B-Spektrum haben. Bei denen geht bei der Verkleisterung zweiten Grades β_B- in α-Stärke, beim Retrogradieren α- in β_B-Stärke über. Es liegen also dort die Beziehungen anscheinend einfacher[3]).

---

[1]) I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 52. 1930. [2]) J. R. Katz und Th. B. van Itallie, V. Abh., Z. physikal. Ch. (A), (im Druck). [3]) Auch kann ein Unterschied im Röntgenspektrum des ersten und des zweiten Grades der Ver-

3. Die mikroskopischen Unterschiede zwischen dem ersten und dem zweiten Grade der Verkleisterung.

Wenn ungeachtet der Übereinstimmung der Röntgenspektra dennoch typische Unterschiede bestehen zwischen der Verkleisterung ersten und zweiten Grades, so kann der von der Röntgenspektrographie nachgewiesene Übergang der einen in die andere Modifikation der Stärke nicht das einzige sein, was bei der Verkleisterung geschieht. Tatsächlich gibt es eine Reihe weiterer Tatsachen, welche alle nicht ohne Hilfshypothesen aus diesem Übergang abgeleitet werden können. Die Verkleisterung des in der Pflanze gewachsenen Stärkekorns ist eine komplizierte Sache, bei der es klar wird, dass ein Stärkekorn etwas anderes ist, als eine homogene Phase der physikalischen Chemie, nämlich ein polykristallinisches Produkt, das eine verborgene Struktur enthält. Eben bei der Verkleisterung wird diese verborgene Struktur manifest. Und eben hier bedarf die physikalisch-chemische Erforschung der Stärkeprobleme die volle Ergänzung durch die biologischen und kolloidchemischen Forschungsmethoden, soll sie nicht zu Einseitigkeiten führen. Zu diesen nicht ohne Hilfshypothesen zu erklärenden Tatsachen gehören: der Verlust der Anisotropie der Stärkekörner bei der Verkleisterung; die Färbbarkeit durch Kongorotlösungen, welche sie dabei bekommen[1]); die in mancher Hinsicht scharfe Anfangstemperatur der Verkleisterung; und besonders die Formveränderungen des Stärkekorns. Da der erste und der zweite Grad der Verkleisterung sich auch durch die verschiedene Form der Stärkekörner charakteristisch unterscheiden, wollen wir den letzten Punkt etwas ausführlicher entwickeln. Die anderen genannten Fragen, welche nicht unmittelbar mit diesem Unterschied zusammenhängen, werden in späteren Abhandlungen behandelt werden, wenn mehr Tatsachenmaterial zur Beurteilung derselben von uns gesammelt sein wird; hier mag ein kurzer Hinweis auf ihre mögliche Erklärung genügen.

Im ersten Grade der Verkleisterung sind die Körner der Weizenstärke grösser geworden als im Mehl und zeigen vielfach den ersten Anfang einer Kernhöhle. Im zweiten Grade der Verkleisterung geht das Korn in eine mehrfach grössere Blase über mit dünnerer Wand. Erhitzt man hoch und lang, oder ist der Kleister konzentriert, so treten

kleisterung gefunden werden; der Wassergehalt war dann beim ersten Grade nicht gross genug, um das Auftreten eines reinen *V*-Spektrums zu ermöglichen.

[1]) I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 53. 1930.

sekundäre Prozesse auf, wie Zerfall der Blasen, oder Verklebung der einzelnen Blasen usw. Beschränken wir uns auf die Beschreibung des Überganges des ersten Grades der Verkleisterung in die typischen Blasen.

Dieser für die Stärke im höchsten Grade charakteristische Übergang des Stärkekorns in eine Blase bei der Verkleisterung ist noch immer nicht in die Lehrbücher übergegangen. Gewisse wichtige Tatsachen scheinen es schwierig zu haben, die ihnen gebührende Anerkennung zu finden! Wir werden darum nicht unsere eigenen Beobachtungen an der Weizenstärke anführen — wo wir gleichfalls typische Blasen gefunden haben[1]) —, sondern die klassischen Beobachtungen von ARTHUR MEYER[2]) und von W. M. BEYERINCK[3]). Es mag übrigens bemerkt sein, dass schon PAYEN[4]) im Jahre 1836 beschreibt, dass Stärkekörner bei der Verkleisterung durch Natronlauge in Blasen übergehen.

ARTHUR MEYER beschreibt den zeitlichen Verlauf der Quellung des Stärkekorns wie folgt[5]). Er gebraucht dabei z. B. Stärkekörner von Sorghum vulgare[6]) und findet folgende Stadien, die in Fig. 2 abgebildet worden sind. Das Stärkekorn nimmt immer mehr an Grösse zu, indem es eine Kernhöhle bekommt (und überdies vorübergehend deutliche radiäre Strichelung aufweist). Endlich entsteht eine dünnwandige Blase. *a* und *b* in Fig. 2 entsprechen dem ersten Grade der Verkleisterung, *d* dem zweiten Grade, *c* und *e* Zwischenzuständen zwischen beiden. Dass ARTHUR MEYER noch keine Unterscheidung dieser verschiedenen Stadien vorgeschlagen hat, kommt daher, weil er sie bloss als zeitlich aufeinander folgend gekannt hat, während J. R. KATZ die verschiedenen Stadien als Endzustände (bei verschiedener Temperatur oder bei verschiedenem Wassergehalt) beobachtet hat und damit vor der Notwendigkeit der Unterscheidung und Kennzeichnung der verschiedenen Stadien stand.

Fig. 3 bringt die Blasen bei durch Hitze verkleisterter Kartoffelstärke, so wie BEYERINCK sie abbildet. Sie bestehen aus Amylosepectin und sind mit einer wässerigen Amyloselösung gefüllt. Durch

[1]) Untersuchungen usw. Haag 1917, II. Teil, S. 113. Auf Tafel 2, Fig. *a* und *b* Abbildungen der Blasen bei Weizenkleister. [2]) ARTHUR MEYER, Untersuchungen über die Stärkekörner, S. 129 bis 136. Gustav Fischer, Jena 1895. [3]) W. M. BEYERINCK, Zit. Versl. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, 30. März 1912. [4]) Nouveaux faits sur l'amidon (Ann. Chim. et Physique **61**, 355 bis 373. 1836). [5]) Bei der Verkleisterung in einer konzentrierten Calciumnitratlösung; andere Verkleisterungen, z. B. in verdünnter Natronlauge oder durch Erhitzen, verlaufen, seiner Angabe gemäss, analog. [6]) Und zwar solche die sich blau färben mit Jod, also typische Stärkekörner sind.

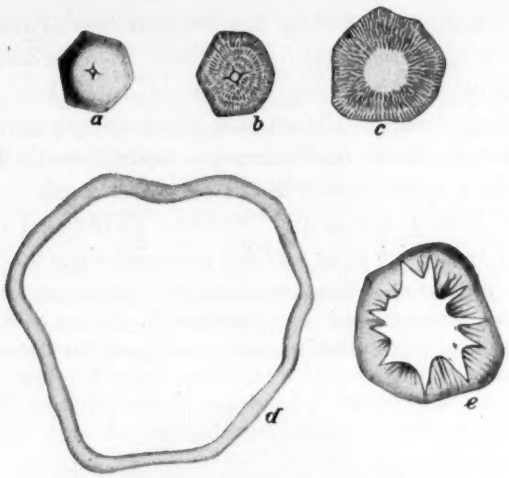

Fig. 2. Sukzessive Stadia der Verkleisterung beim Stärkekorn von Sorghum vulgare. (Untersuchungen von ARTHUR MEYER.)

a–d. Verkleisterung in einer konzentrierten Lösung von Calciumnitrat bei Zimmertemperatur
e. Verkleisterung in Wasser von 68° C.

Fig. 3. Kartoffelstärke im zweiten Grade der Verkleisterung (nach Einwirken von Tanninlösung). Photo W. M. Beyerinck.

Zufügen von Tannin am Rande des Deckglases des mikroskopischen Präparats entstehen innerhalb der Blase Niederschläge, welche in Brownsche Molekularbewegung geraten; dadurch konnte der Beweis erbracht werden, dass die Blasen mit Stärkelösung gefüllt sind.

Wichtig ist an diesen Erscheinungen besonders die Tatsache, dass ein homogener quellbarer Körper ohne verborgene Struktur schwer einen solchen Verlauf seiner Quellung aufweisen könnte; es ist kein zweites Beispiel eines solchen bekannt.

Arthur Meyer hat diese Bläschenbildung wie folgt analysiert, und seine Auffassung scheint in mancher Hinsicht einleuchtend[1]). Er hat beobachtet, dass bei allen starken Quellungen des Stärkekorns das Korn hauptsächlich senkrecht zur Richtung der radiär gestellten Kriställchen quillt, dagegen in der Richtung der Kriställchen viel geringere Änderungen der Dimensionen aufweist. Durch diese tangentiale Quellung muss sich eine Kernhöhle

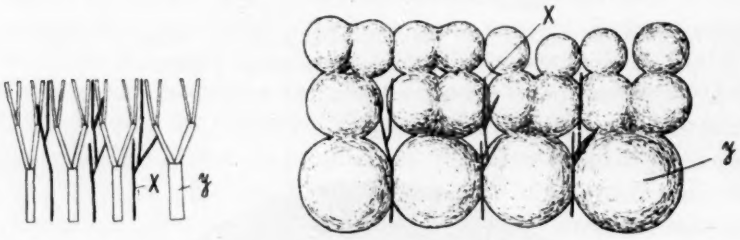

Fig. 4. Schema des Vorganges der Verkleisterung nach Arthur Meyer.
1. Vor der Verkleisterung. 2. Nach derselben.
y sind die Stärkekriställchen, die in α-Stärke übergehen, *X* diejenigen, die unverändert bleiben.

bilden. Diese Kernhöhle vergrössert sich dann mehr und mehr, anfänglich durch das Weiterwirken der gleichen Ursache (tangentiale Quellung), in den stärkeren Stadien durch den osmotischen Druck des Blaseninhalts.

Um nun diese tangentiale Quellung zu erklären, macht Arthur Meyer eine hübsche Hypothese, die für seine Zeit eine gut zu verteidigende Hypothese war; er nimmt an, dass jedes nadelförmige Kriställchen sich in ein Tröpfchen konzentrierter wässeriger Stärkelösung umwandelt, wobei die runde Form der Tröpfchen eine Vergrösserung in tangentialer Richtung bedingt. Daneben sollen radiär gestellte nadelförmige Elemente einer anderen Substanz da sein, welche ihre Form nicht bei der Quellung ändern, und mit bedingen, dass die Dicke des Bläschens noch bei starken Quellungen dem Radius des ursprünglichen Korns annähernd gleich bleibt. Fig. 4 ist dem Buche Arthur Meyers entnommen und zeigt schematisch den Vorgang, wie er ihn auffasst[2]). Diese einfache Hypothese gibt tatsächlich eine so einleuchtende Erklärung des ganzen Quellungsvorgangs mit der einzigartigen Bildung einer Kernhöhle bei intensiven Quellungen — Erscheinungen, die sonst nur schwer zu erklären wären —, dass wir den Grundgedanken

[1]) Arthur Meyer, loc. cit., S. 129 bis 136. [2]) Loc. cit., S. 130, Fig. 6.

dieser Theorie gern beibehalten möchten, auch wenn man sie in der von ARTHUR MEYER gegebenen Form aufgeben muss.

Wir meinen nun, dass man sie wahrscheinlich in dieser Form aufgeben muss. Denn das Röntgenbild der Stärke im ersten Grad der Verkleisterung stimmt zu schlecht mit ARTHUR MEYERS ursprünglichen Annahmen überein. Wir haben ja mit grosser Wahrscheinlichkeit gefunden, dass das *V*-Spektrum ein Kristallspektrum ist — mit drei scharfen linienförmigen Interferenzen (1′, 2′, 5′) und einer 8′-Interferenz. Und Tröpfchen einer konzentrierten wässerigen Amyloselösung können nicht ein solches Spektrum geben, falls sie molekular dispers sind. Wir müssen daher annehmen, dass die Micelle (Kriställchen) in der nativen Stärke in radiär gestellten Gruppen von β-Stärkekriställchen angeordnet sind, welche Gruppen (eventuell unter Verlust der parallelen Ordnung innerhalb der Gruppe) zu kugelförmigen Gruppen von α-Stärkekriställchen aufquellen. Es muss dann eine Struktur

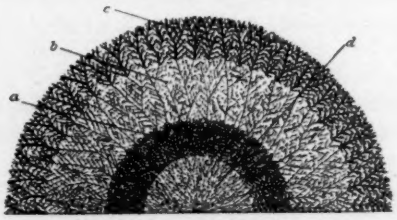

Fig. 5. Schema der verborgenen Struktur eines Stärkekorns nach ARTHUR MEYER.

(Die Stärkekörner S. 107, Fig. 1.)

„Das Stärkekorn wird gebildet von verzweigten Trachiten, deren Verwebung dem Stärkekorn seine Kohäsion geben. Das ganze bildet ein System verzweigter Trachite, deren Äste in den verschiedenen Schichten verschieden dick sind. Der Deutlichkeit wegen sind die Äste stark spreizend gezeichnet".

da sein, welche die einzelnen kugelförmigen Gebilde — „Tröpfchen" im Sinne von ARTHUR MEYER — zu einem zusammenhängenden Korn bzw. Blasenwand zusammenhält. ARTHUR MEYER hat diesen Zusammenhang erklärt durch die Verzweigung und Verwebung der Trachite (Kriställchen) der Stärke und durch die sich nicht verkleisternden Stärkekriställchen (Fig. 5 und 4). Es darf bezweifelt werden,ob diese Erklärung genügt. Denn warum z. B. fällt das Korn durch die tangentiale Quellung nicht zu den Einzelelementen auseinander? Es liegt auch von diesem Gesichtspunkt aus nahe, irgendeine gewachsene Struktur — ähnlich wie KURT HESS und seine Mitarbeiter sie bei der Cellulose (und auch für die Stärke) angenommen haben[1]) — als verbindendes Element zwischen den Kriställchen anzunehmen. Auch die Tatsache, dass die bei dem Übergang der β- in die α-Stärke zerfallende, längliche Gruppe paralleler Kriställchen zu einem kugelförmigen Gebilde zusammenhält und so viel Wasser einlagern kann, spricht in dieser Richtung (osmotische Wirkung?). Wir können uns die Struktur dann etwa wie folgt vorstellen:

[1]) Es ist der grosse Verdienst von KURT HESS und seinen Mitarbeitern, daß sie in neuerer Zeit ihre besondere Aufmerksamkeit der gewachsenen Struktur von Cellulosefasern gewidmet haben; gelegentlich weist er auch schon darauf hin, dass eine gewachsene Struktur auch im Stärkekorn anzunehmen ist (siehe KURT HESS, Papierfabrikant 1930 usw.).

Membranen, Eiweissstroma oder ähnliches halten eine Gruppe zu einer Einheit zusammen. Vielleicht bestehen solche „Membrane" im Stärkekorn als ein System von Lamellen, die einerseits radiär, andererseits konzentrisch geordnet sind. Gleichzeitig muss die Struktur so sein, dass die Dicke der entstehenden Blasenwand beim Aufquellen ungefähr gleich bleibt; die Annahme, dass in der radiären Richtung Strukturelemente — sei es von einer schwer verkleisternden Stärke[1]), sei es von einer Fremdsubstanz — liegen, welche sich bei dieser Quellung sehr wenig dehnen lassen, bildet eine einfache Hypothese zur Erklärung dieser gleichbleibenden Dicke. Nähere Untersuchungen über die Feinstruktur des Stärkekorns werden uns lehren, wie wir uns diese bis jetzt unsichtbaren Strukturen genauer vorzustellen haben[2]). Aber zweifellos sind sie für die Erklärung aller der S. 73 genannten Erscheinungen von Bedeutung.

Schon Arthur Meyer hat den ziemlich scharfen Anfang der Verkleisterung und den bei verschiedenen Stärkearten verschiedenen Verlauf derselben mit der Temperatur (oder Konzentration) erklärt durch den verschiedenen Zusammenhang, den die Trachite der dichtesten Schichte aufweisen; und durch ähnliche Unterschiede im Bau der Stärkekörner, wie Porenweite. Dem ziemlich scharfen Anfang der Verkleisterung würde dann die Zerreissung einer Struktur entsprechen[3]). Das alles lässt sich mit kleinen Änderungen in den Rahmen der Hypothese einer gewachsenen Struktur übertragen.

Der Verlust des charakteristischen Polarisationskreuzes zwischen gekreuzten Nicols würde dem Verlust der Parallelordnung der Kriställchen bei dem Übergang einer Gruppe paralleler β-Kristalle in eine kugelförmige Masse von Kriställchen der α-Stärke entsprechen. Auffällig ist, dass bei Stärke die Kriställchen so viel weniger Tendenz haben, parallel zu bleiben wie bei Cellulose (weniger anisodiametrische Form der Kriställchen oder andere gewachsene Struktur?)[4]).

4. Verschiedene Definitionen des Retrogradierens.

Beim Retrogradieren ist auch das kolloidchemische Retrogradieren der Stärkepräparate (Ausflocken, Synäresis usw.) — wie

[1]) Man denke an die 4'- und 6'-Interferenzen, welche so oft deutlich im Spektrum der verkleisterten — auch der zum zweiten Grad verkleisterten — Stärke gefunden werden. [2]) Wie Arthur Meyer sich die Struktur vorgestellt hat, die wir hier die verborgene Struktur genannt haben, geht aus Fig. 5 hervor. Die Dichte und der Grad der Verzweigung der Trichite ergeben nach ihm diese Struktur. Dieselbe wäre daher nicht biologisch, sondern doch noch rein physiko-chemisch bedingt. Bei der Schwierigkeit des Themas möchten wir diese Auffassung — die vielleicht doch viel zu einfach ist — erwähnen und als mögliche Erklärung gelten lassen. [3]) Arthur Meyer, loc. cit., S. 134 bis 136. [4]) Eine feinere Änderung der Struktur nimmt J. A. van der Hoeve, Diss. Utrecht 1930 an. Siehe anschliessend an die Theorie von H. G. Bungenberg de Jong (Z. physikal. Ch. **130**, 205. 1927. Cohen-Festband. Koll. Beih. **29**, 454. 1929. Siehe auch I. Ph. Hennemann, Diss. Leiden 1929) nimmt er an, dass bei der Verkleisterung die Kittstellen der Micelle gelöst werden und dadurch die Zunahme der Quellung auftritt. Diese Hypothese wird in einer der folgenden Mitteilungen dieser Reihe ausführlich diskutiert werden, nachdem diesbezügliche Versuche ausgeführt sein werden.

es besonders E. Fouard studiert hat[1]) — für die Erklärung der Erscheinungen wichtig. Je mehr die Primärteilchen sich zu Sekundärteilchen geordnet haben, je wasserärmer die Flocken eines ausgeflockten Präparats geworden sind, um so weniger und um so langsamer wird es von Malzextrakt angegriffen werden.

Vorläufig müssen wir dreifach verschiedenes Retrogradieren unterscheiden, nämlich kolloidchemisches Retrogradieren, röntgenspektrographisches Retrogradieren und Retrogradieren in bezug auf Malzextrakt; damit ist dann noch die Änderung im Quellungsvermögen und in der Menge löslicher Amylose zu vergleichen. Weitere Versuche werden lehren, inwieweit diese vier miteinander übereinstimmen. Die angeführten Versuche von E. Roux über das Altbackenwerden des Brotes geben schon einen ausgesprochenen Fall der Nichtübereinstimmung.

Jedenfalls aber steht schon jetzt fest, dass das von Maquenne beschriebene Unlöslichwerden eines Teils der Stärke in Malzextrakt nicht die Grundveränderung beim Retrogradieren der Stärke sein kann, sondern eine komplexe Erscheinung ist, welche einerseits durch den Übergang der α- in die β_B-Stärke, andererseits durch die kolloidchemischen Änderungen bedingt wird. Der Rückgang des Dekantatvolumens und der Menge löslicher Amylose — die, wie wir in der II. Mitteilung gesehen haben, eng mit dem Übergang der α- in die β-Stärke zusammenhängen, — gehen schon viel mehr auf den Grund der Erscheinungen. Aber erst durch die Einführung der Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode wird eine tiefgehende Analyse der komplexen Vorgänge beim Retrogradieren möglich.

Es scheint jetzt wahrscheinlich, dass der Übergang der α- in die β-Stärke die Grunderscheinung beim Retrogradieren der Stärke ist. Daneben tritt aber eine Ausflockung (Entmischung) auf. Durch beide zusammen wird das Unlöslichwerden in Malzextrakt bedingt. Ob es sich auch weiter bestätigt, dass die Änderung der einen Stärkemodifikation in die andere die primäre Erscheinung beim Retrogradieren ist; ob das Ausflocken — wenn einmal aufgetreten, eventuell primär durch andere Ursachen — den Übergang der α- in die β-Stärke fördert; wie beide Faktoren, einzeln oder zusammen, das Unlöslichwerden in

[1]) E. Fouard, L'état colloidal de l'amidon et sa constitution physicochimique. Laval, Paris 1911. Siehe auch Wo. Ostwald, loc. cit. H. Sallinger, Koll. Z. 25, 79. 1919. M. Samec, loc. cit.

Malzextrakt beeinflussen und bedingen; und endlich wie die Bläschenform der verkleisterten Stärke und die Überreste der gewachsenen Struktur die Erscheinungen beeinflussen; das sind Fragen, welche in bald folgenden Abhandlungen Schritt für Schritt verfolgt werden.

Anhang.

Vergleichende Vermessung der sämtlichen Interferenzen im *A*- und im *B*-Spektrum.

Bei der Genauigkeit, mit der die scharfen, linienförmigen Interferenzen des *B*-Spektrums sich an retrogradierten Stärkepräparaten vermessen lassen, mag es nützlich sein, die folgende, von Herrn Th. B. van Italllie ausgeführte Vermessung der sämtlichen sichtbaren Interferenzen des *A*- und des *B*-Spektrums vergleichend anzuführen. Für die Identifikation der von uns benannten Interferenzringe ist die Genauigkeit (schätzungsweise 0·2 bis 0·3 mm) sicher mehr als genügend. r_{40} ist der Diameter der Interferenz bis 40·0 mm Abstand zwischen Präparat und Platte in Millimetern, d der nach der Braggschen Formel berechnete Netzebenenabstand in Å. Die Nummer entspricht der von uns gebrauchten vorläufigen Numerierung.

A-Spektrum.

Nummer	r_{40}	d	Intensität
1	fehlt	fehlt	
2	fehlt oft	fehlt oft[1]	[2]
3[3]	21·3	5·95	mst.
4	25·05	5·10	st.
5	29·7	4·35	schw.
6	34·5	3·81	st.
7	39·5	3·39	s. schw.
8	46·5	2·96	schw.
9	56·5	2·65	schw.
10	63·5	2·34	s. schw.
11	76·6	2·07	s. schw,
12	88·2	1·90	s. schw.

B-Spektrum[4]).

Nummer	r_{40}	d	Intensität
1	7·9	15·90	st.
2[2])	15·0	8·34	schw.
3a	20·6	6·13	mst.
3b	21·7	5·84	mst.
4	25·05	5·10	st.
5	29·4	4·40	schw.
6a	32·8	3·98	mst.
6b	36·7	3·61	mst.
7	39·6	3·38	s. schw.
8	47·0	2·92	schw.
9	55·0	2·60	schw.
10	63·5	2·34	s. schw.
11	—	—	s. schw.
12	—	—	s. schw.

[1]) Werte sonst wie beim *B*-Spektrum. [2]) Unscharfer Ring. [3]) Spaltung des 3-Ringes zu zwei Ringen beim *A*-Spektrum meistens nicht sichtbar, deswegen als einfacher Ring angeführt. [4]) Zwischen 6b und 5′-Ring im retrogradierten Weizenkleister keine auffällige diffuse Schwärzung.